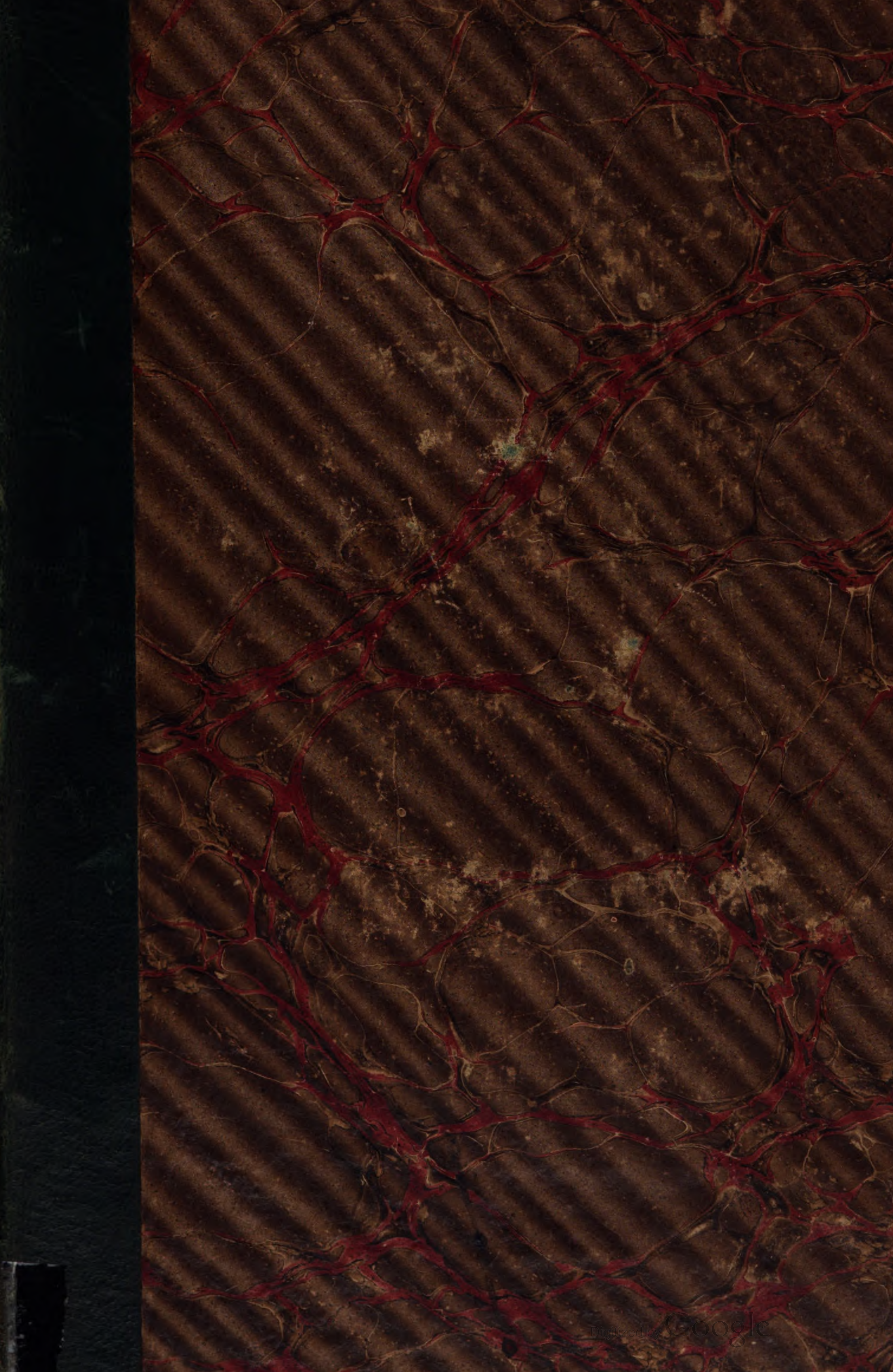
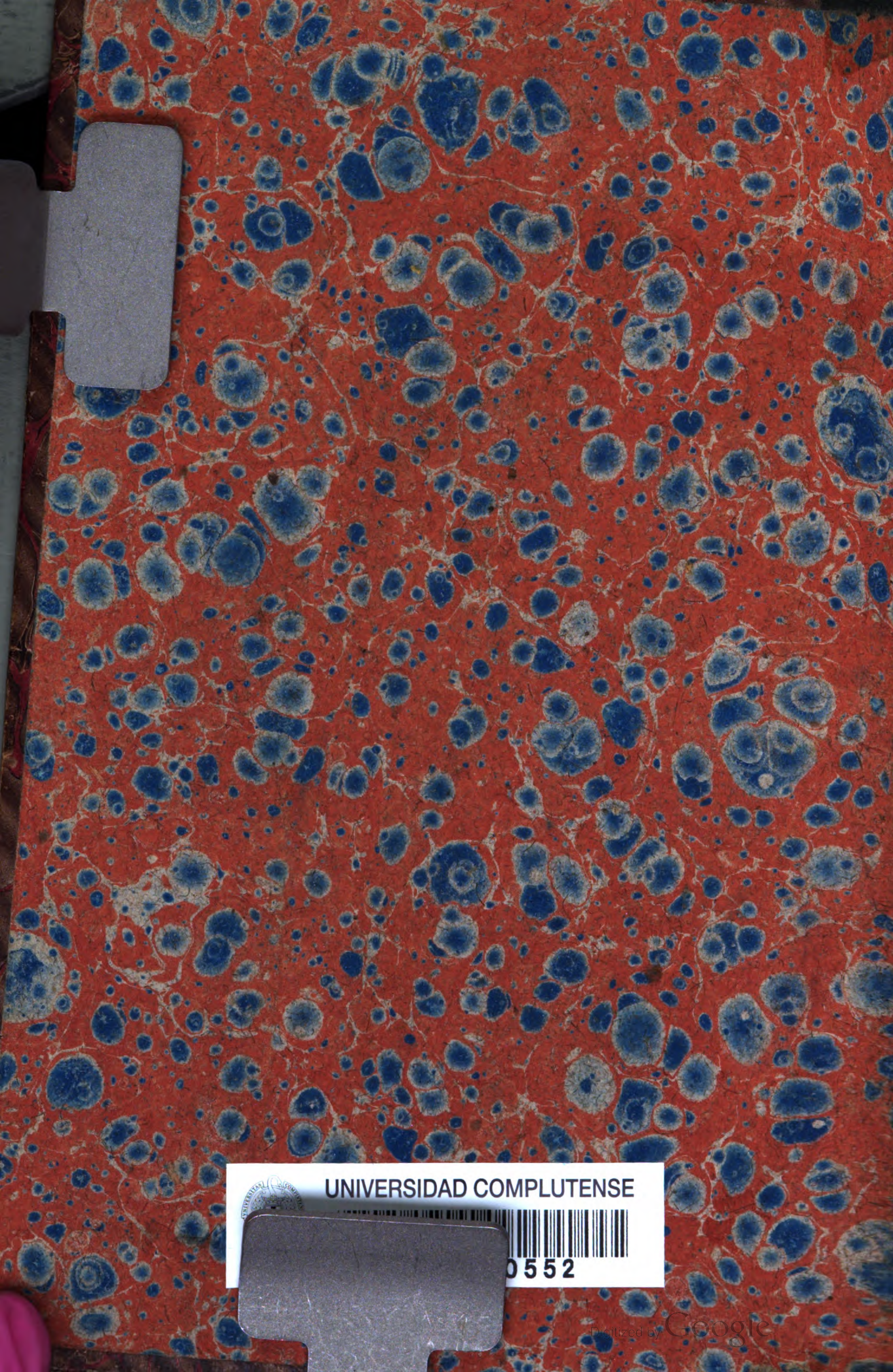
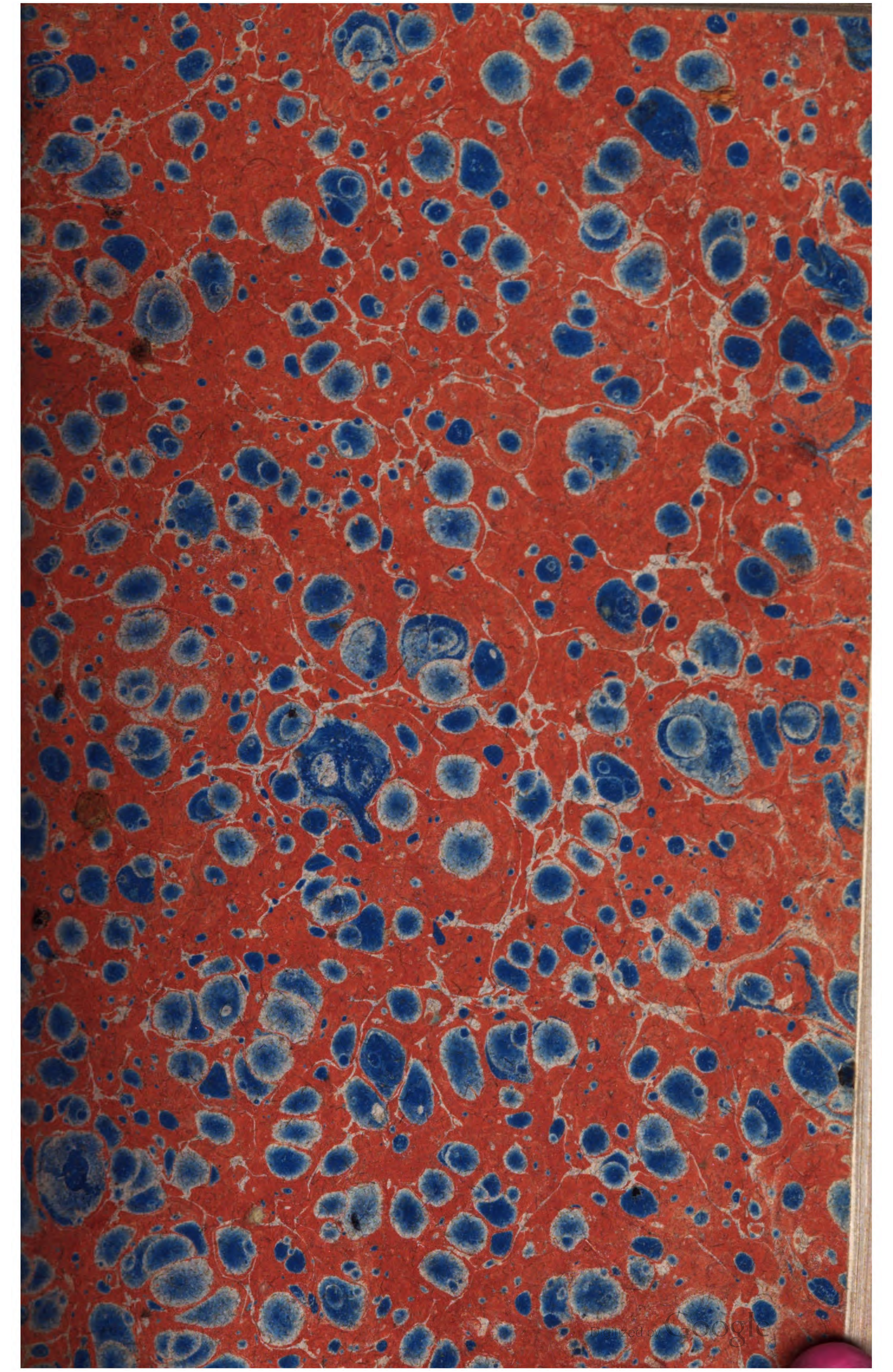



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
Digitized by Google



JOURNAL
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME PREMIER.



Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BOULLAY, BUSSY, HENRY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, GUIBOURT, BUIGNET, GOBLEY,
LÉON SOUBEIRAN ET POGGIALE,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. J. NICKLÈS.

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.
GIRARDIN, à Lille.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
C. CALVERT, à Manchester.
J. LIEBIG, à Giessen.
VOGEL, à Munich.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
PERSOZ, à Paris.
DE VRIJ, à Batavia.
CHRISTISON, à Edimbourg.

Quatrième série.

TOME PREMIER.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1865

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

Avis relatif à la quatrième série.

Fondé en 1809 sous le nom de *Bulletin de Pharmacie,* le Journal de Pharmacie et de Chimie forme, depuis sa fondation, trois séries importantes.

La quatrième série qui commence avec l'année 1865, se trouvera marquée par de notables améliorations : le caractère sera entièrement neuf ; le papier sera plus blanc ; le tirage aura lieu par feuilles de seize pages au lieu de trente-deux ; en un mot, la partie matérielle sera plus en rapport avec le luxe des publications modernes.

De son côté, la rédaction ne négligera rien pour tenir les lecteurs au courant de tout ce qui se publie de nouveau sur la pharmacie et les sciences qui s'y rattachent. En dehors des mémoires originaux qui ont toujours formé l'élément le plus considérable du journal, elle donnera, comme par le passé, un résumé des travaux de l'Académie des sciences et de l'Académie impériale de médecine ; un compte rendu des séances de la Société de pharmacie de Paris ; une revue médicale et une revue étrangère, confiée l'une et l'autre à des collaborateurs pleins de savoir et de zèle. Enfin, elle placera sous les yeux du lecteur le tableau fidèle et complet du mouvement qui s'accomplit dans le domaine de la chimie et de la pharmacie.

Compte rendu des travaux de la Société de pharmacie;

Par M. H. Buignet, secrétaire général.

Lu à la Séance solennelle de rentrée, le 9 novembre 1864.

Messieurs,

Par une faveur dont elle a lieu d'être fière, la Société de pharmacie est admise à vous présenter, chaque année, le compte rendu de ses travaux. Heureuse d'assister à cette séance solennelle, elle aime à vous entretenir de ce qu'elle a fait en vue du progrès de notre art : non qu'elle veuille se parer devant vous d'un vain titre de gloire, mais pour montrer que, fidèle au but de son institution, elle marche toujours avec le même zèle dans la voie honorable qui lui a été tracée par ses fondateurs.

La pharmacie, vous le savez, repose sur des connaissances extrêmement variées. Par la chimie, elle pénètre dans la composition intime des corps; elle en dissocie les éléments, rejette les uns, isole ou réunit les autres, et s'approprie ainsi les merveilles de l'analyse pour les faire tourner au profit de notre profession. Par la physique et par ses ingénieux procédés, elle parvient à résoudre les questions les plus délicates, soit qu'elle ait à vérifier la pureté ou l'identité de certains corps, soit qu'il s'agisse de constater la nature ou la proportion de certains autres. A l'aide de la toxicologie, elle va chercher les substances vénéneuses jusque dans les derniers replis de l'organisme, et peut ainsi prêter à la justice un précieux concours dans les cas d'empoisonnement. Enfin, par l'histoire naturelle, elle acquiert non-seulement le signalement exact des substances qu'elle emploie, mais les notions les plus précises sur leur origine, sur leur nature et sur leurs véritables caractères.

En s'appuyant sur chacune de ces sciences, notre profession doit en suivre le progrès, et se maintenir sans cesse à leur niveau. C'est vers ce but que la Société de pharmacie a constamment dirigé ses efforts, et c'est pour contribuer elle même au

progrès des sciences qu'elle accomplit chaque année les travaux dont il m'est donné de vous rendre compte. Permettez donc que je résume devant vous ceux qui se rapportent à l'année écoulée, en commençant par la chimie, qui a toujours été la science de prédilection du pharmacien.

Dans une thèse soutenue devant la Faculté des sciences pour obtenir le grade de docteur, M. Baudrimont a consigné l'ensemble de ses recherches sur les chlorures et les bromures de phosphore, composés qui offrent aujourd'hui un très-haut degré d'intérêt, et qui sont devenus, dans ces derniers temps, l'origine d'un grand nombre de découvertes. Ce travail considérable a eu pour résultat de mettre en évidence quelques points saillants de l'histoire de ces composés, et de faire connaître plusieurs combinaisons nouvelles, parfaitement définies.

Notre collègue M. Lebaigue, en étudiant deux réactions déjà signalées, a pu nous donner de précieux renseignements sur leur véritable nature.

L'action que l'iode exerce sur les sulfures alcalins avait conduit quelques chimistes à admettre l'existence d'un iodure de soufre soluble, ou plutôt d'un iodosel, dans leque l'acide et la base auraient l'iode pour élément électronégatif commun. L'existence d'un pareil composé, en le supposant indestructible par un excès d'iode, était de nature à porter le trouble dans les essais sulfhydrométriques ordinaires. L'étude des faits a montré que ce prétendu composé était un simple mélange de polysulfure et d'iodure alcalin, et que l'exactitude du procédé de M. Dupasquier n'en pouvait recevoir aucune atteinte.

L'autre communication de M. Lebaigue a porté sur les propriétés remarquables que présente le citrate d'ammoniaque comme agent de dissolution d'un grand nombre de composés. Déjà John Spiller avait annoncé qu'en présence du citrate de soude, les réactions si caractéristiques de la baryte, de la chaux et de beaucoup d'autres corps ne pouvaient plus être obtenues. La propriété de dissoudre les composés les plus insolubles de la chimie semblait donc appartenir, d'une manière générale, à tous les citrates alcalins. Mais tandis que le chimiste anglais attri buait au citrate de soude la propriété de se combiner directement au sel insoluble, et de former avec lui un composé de na-

ture complexe, M. Lebaigue, au contraire, ramenant la théorie à un simple échange d'acides et de bases, attribue le phénomène observé à la grande tendance qu'ont les citrates doubles à se produire, et à la solubilité qu'ils présentent dans les conditions de l'expérience.

Parmi les composés nouveaux dont s'est enrichie la chimie minérale, un des plus remarquables est celui qui nous a été signalé par MM. Millon et Commaille dans la suite de leurs recherches sur le cuivre. En traitant le bichlorure de platine par le protochlorure de cuivre ammoniacal, ces deux chimistes ont obtenu des cristaux parfaitement définis, dont la composition se trouve représentée par 1/2 équivalent de chacun des deux métaux pour 1 équivalent de chlore et 1 équivalent d'ammoniaque. C'est le premier exemple d'un chlorure ammoniacal bimétallique, et il est digne de remarque que les réactions du cuivre et du platine s'y trouvent également dissimulées.

Si l'affinité qui existe entre les corps peut ainsi produire des combinaisons excessivement variées, il est des cas où elle se révèle par des signes manifestes sans donner lieu, en apparence au moins, à des composés nouveaux. Nous en avons signalé un curieux exemple, M. Bussy et moi, dans nos recherches sur l'acide cyanhydrique.

En présence de l'eau, l'acide cyanhydrique et le bichlorure de mercure exercent l'un sur l'autre une action énergique : cette action se trahit par la dissolution immédiate du sel, par l'élévation de température au moment du mélange, et par le retard apporté dans le point d'ébullition du liquide. Cependant l'expérience montre que l'affinité qui s'exerce en pareil cas est une pure affinité de solution, et qu'elle ne donne lieu à aucune combinaison chimique définie. Nous avons mis cette observation à profit dans la préparation de l'acide cyanhydrique anhydre par le procédé de Gay-Lussac, et nous sommes parvenus, par une modification des plus simples, à obtenir la presque totalité de l'acide indiqué par la théorie.

Dans ses rapports avec le règne organique, la chimie a été l'objet de plusieurs communications intéressantes.

Notre collègue M. Berthelot est venu exposer devant nous les

méthodes générales par lesquelles on peut aujourd'hui fabriquer les matières organiques au moyen des éléments qui les constituent. La Société a écouté avec le plus vif intérêt le récit de ces synthèses remarquables où l'art parvient à imiter la nature, non-seulement dans les composés qu'elle forme, mais dans les procédés qu'elle emploie pour les produire.

Elle a accueilli avec la même faveur une autre communication relative aux éthers de nature diverse que renferment les eaux-de-vie et les vinaigres, et à la présence desquels ils doivent ce qu'on appelle communément leur *bouquet*. La proportion de ces éthers a été considérée jusqu'ici comme excessivement variable, et l'on n'a saisi aucun lien qui pût la rattacher à la nature propre du liquide. Par une suite d'expériences sur ce sujet, M. Berthelot a été amené à reconnaître que la quantité d'acide qui s'éthérifie dans un alcool, au bout d'un temps très-long, est une fraction à peu près constante de celle qui reste à l'état de liberté. Cette fraction varie, sans doute, selon la nature plus ou moins alcoolique du liquide, mais elle s'arrête toujours au même terme pour le même degré de spirituosité. Ce principe de l'équilibre d'éthérification, qui s'applique aux eaux-de-vie comme aux vinaigres, jette un nouveau jour sur la constitution intime de ces liquides et sur les changements que le temps apporte dans leurs qualités particulières.

Plusieurs plantes ont été examinées au point de vue chimique, et ont fourni des résultats qui méritent d'être rapportés.

Un de nos correspondants, M. Hétet, professeur de botanique à Toulon, frappé de l'odeur particulière exhalée par le *cotyledon umbilicus*, a cru devoir faire l'analyse de ce végétal, et y a trouvé de la triméthylamine. Cette substance, confondue d'abord avec son isomère, la propylamine, a été signalée déjà dans beaucoup de végétaux. Winckler en a reconnu la présence dans le seigle ergoté; Dessaignes dans le *chenopodium vulvaria*; Wertheim l'a trouvée dans la saumure de harengs, et l'on sait qu'elle se rencontre dans les fleurs de divers *cratægus* et dans l'huile de foie de morue. Sa présence dans le *cotyledon umbilicus* coïncide avec celle de l'ammoniaque et d'une proportion assez notable de nitre. Elle explique jusqu'à un certain point l'action d'une substance que l'on a regardée longtemps

comme inerte, et qu'on emploie depuis peu avec succès contre l'épilepsie.

Dans les fleurs du *satyrium hircinum*, plante qui présente, comme on sait, une odeur de bouc très-prononcée, M. Chautard a pu constater la présence de l'acide caproïque en même temps que celle de plusieurs autres acides de la série homologue $C^{2n} H^{2n} O^{4}$. Ce dernier fait est digne de remarque, et je le signale d'autant plus volontiers qu'il a été confirmé, séance tenante, par une communication de M. Béchamp sur le *ginkgo du Japon*

Les fruits de gingko répandent une odeur qui rappelle à la fois l'acide butyrique et l'acide valérianique. Or, en analysant la pulpe de ces fruits, M. Béchamp a effectivement reconnu la présence de ces deux acides; mais en poussant plus loin l'analyse, il a pu constater celle, en proportion très-notable, des acides acétique et formique. Et si, comme il a cru l'entrevoir, l'acide propionique devait figurer lui même parmi les éléments de la pulpe, tous les acides de la série homologue se trouveraient réunis dans les drupes du ginkgo.

Cette communication n'est pas la seule que nous ait faite notre correspondant de Montpellier.

Les modifications que les moisissures font naître dans les milieux où elles se développent ont été de sa part l'objet d'une étude particulière. Il nous a présenté les expériences dans lesquelles leur influence devient surtout manifeste, et celles qui démontrent que la créosote et les huiles essentielles peuvent prévenir la fermentation putride, mais non pas l'arrêter quand elle est une fois commencée.

Enfin, dans une troisième communication, notre savant collègue nous a exposé ses vues sur la fermentation alcoolique qui ne serait autre chese, selon lui, que l'ensemble des phénomènes physiologiques accomplis par un être organisé qui se développe. L'acool, que l'on regarde généralement comme un produit de dédoublement du sucre, serait en réalité un produit d'excrétion rejeté par la levûre de bière, dérivant par conséquent de cette levûre elle-même et non des matériaux organiques qu'elle se serait assimilés. Il ne nous appartient pas de juger une semblable théorie qui n'est appuyée encore que sur un très-petit nombre d'expériences : l'avenir montrera si les vues ingénieuses de

M. Béchamp sont l'expression vraie de ce qui se passe dans la fermentation alcoolique.

Les travaux en physique ont été nombreux et importants.

M. Roussin nous a fait connaître un procédé photométrique fondé sur l'action que la lumière exerce à l'égard d'un mélange de nitroprussiate de soude et de perchlorure de fer. A peine un pareil mélange est-il exposé aux rayons lumineux, qu'on le voit se troubler et déposer du bleu de Prusse. Pour connaître la quantité du dépôt, et par suite l'intensité de lumière à laquelle il correspond, M. Roussin a eu l'idée de prendre la densité du liquide avant et après l'insolation. Il faut, sans doute, un densimètre d'une grande sensibilité; mais à cette condition, il a reconnu que les indications fournies sont à la fois comparables et exactes.

L'étude que j'ai faite, en commun avec M. Bussy, des propriétés physiques de l'acide cyanhydrique, nous a conduits à quelques résultats intéressants touchant le mélange de l'acide cyanhydrique et de l'eau. Les deux liquides sont, comme on sait, miscibles en toutes proportions, et il est facile de reconnaître qu'ils ont l'un pour l'autre une certaine affinité. Cependant on observe, au moment de leur mélange, un abaissement de température considérable, qui peut aller jusqu'à 10 degrés quand les proportions sont convenablement choisies.

Nous avons reconnu depuis que cet abaissement de température n'est pas un fait isolé, exclusivement applicable au cas de l'acide cyanhydrique et de l'eau, mais qu'il peut s'observer dans un grand nombre de mélanges formés par des liquides susceptibles de se dissoudre en toutes proportions, sans agir énergiquement les uns sur les autres. Nous avons admis que l'effet thermométrique observé en pareil cas n'est jamais un effet simple, mais qu'il résulte toujours de deux causes agissant simultanément et en sens opposé. Et comme nous avons reconnu que l'énergie relative de ces deux causes varie, dans un même mélange, suivant la proportion des deux liquides qui le constituent, nous avons pu exalter ou affaiblir le résultat de l'expérience au point de changer complétement le sens de l'effet thermométrique observé. C'est ainsi qu'avec l'alcool et le chloroforme nous avons pu produire à volonté de la chaleur ou du froid,

en faisant simplement varier la proportion des liquides en présence.

Parmi les propriétés physiques des alcaloïdes, une des plus remarquables et des plus faciles à apprécier est celle qu'ils possèdent de dévier le plan de polarisation de la lumière, et qui constitue ce que l'on appelle leur pouvoir rotatoire. C'est un caractère important, mais qui ne peut avoir sa valeur qu'autant qu'il est établi sur une substance d'une pureté irréprochable. La difficulté qu'on a éprouvée jusqu'ici à obtenir de la quinine absolument pure explique les différences qu'elle a présentées dans l'observation de ses propriétés optiques. Un de nos correspondants, M. de Vry, ayant préparé, de concert avec M. Alluard, une quantité assez considérable du sel d'iodoquinine découvert par Hérapath, a obtenu, par cette voie, de la quinine qu'il regarde comme chimiquement pure; et le pouvoir rotatoire, déterminé avec soin, s'est trouvé notablement supérieur à celui qu'on attribue généralement à cette substance.

MM. de Vry et Alluard ont, d'ailleurs, confirmé cette observation importante que le pouvoir rotatoire se trouve accru par la solution dans les acides.

L'exposé d'une nouvelle méthode propre au dosage de l'éther sulfurique nous a été présenté par MM. Regnauld et Adrian. Après avoir montré combien sont imparfaits les essais que l'on pratique ordinairement pour juger la richesse d'un éther, nos deux collègues font remarquer avec juste raison que cette richesse ne peut être évaluée par une seule détermination aréométrique, si exacte qu'on la suppose. Les variations de densité dépendant de trois éléments, l'eau, l'alcool, l'éther, il peut arriver que le même titre soit fourni par des éthers ayant, en réalité, une composition très-différente. Aussi le procédé nouveau comprend-il deux déterminations aréométriques, l'une relative au liquide complexe qu'il s'agit d'apprécier, l'autre relative à ce même liquide, après qu'il a subi l'influence déshydratante du carbonate de potasse bien desséché. L'expérience montre que, dans ce dernier cas, le liquide, quelle que soit sa composition initiale, est toujours ramené à l'état d'un mélange d'éther pur et d'alcool à 98 centésimaux. La question se réduit donc à faire pour les divers mélanges de ces deux liquides, ce que Gay Lussac fit autre-

fois, avec tant de succès, pour les mélanges en proportions variables d'alcool et d'eau. C'était là une tâche considérable : les auteurs n'ont pas hésité à l'accomplir en y apportant les soins les plus minutieux; et, par une heureuse combinaison des données fournies par l'expérience, ils sont parvenus à construire une table générale qui permet de calculer très-simplement et avec une grande exactitude les proportions d'éther pur, d'alcool et d'eau contenues dans un mélange quelconque de ces trois liquides.

Les travaux qui ont eu la toxicologie pour objet se rapportent presque tous à une même substance à laquelle un procès célèbre est venu donner un vif intérêt d'actualité. Les deux premières communications qui nous aient été faites sur la *digitaline* sont dues à MM. Lefort et Grandeau. Nos deux collègues sont arrivés séparément à la même conclusion, savoir que la digitaline se prête très-bien à la dialyse, et qu'on peut facilement, par cette voie, la séparer des matières animales dans les cas d'empoisonnement. M. Lefort nous a appris, en outre, que la digitaline d'Allemagne diffère à beaucoup d'égards de la digitaline française, notamment par sa solubilité facile et complète dans l'eau. Tous deux enfin ont signalé un nouveau caractère de cette substance : M. Grandeau, dans la couleur qu'elle prend sous l'action successive de l'acide sulfurique et des vapeurs de brome; M. Lefort, dans l'odeur qu'elle répand sous l'influence du gaz chlorhydrique.

La séparation de la digitaline par la voie de la dialyse est, sans doute, un fait bon à signaler; mais nous ne devons pas nous faire illusion sur les services que cette nouvelle méthode est appelée à rendre dans la recherche des poisons. Outre qu'il n'existe aucun corps qui soit absolument dépourvu de la propriéte de traverser le diaphragme, l'expérience montre, comme l'a fait remarquer M. Gaultier de Claubry, qu'il en est un grand nombre qui la traversent très-facilement, sans appartenir à la classe des cristalloïdes proprement dits. Il ne faut pas perdre de vue, d'ailleurs, que la séparation qui s'effectue, en pareil cas, n'est jamais absolue et complète, mais qu'elle a lieu proportionnellement à la masse des deux liquides séparés par le dialyseur.

Ces remarques sont pleinement confirmées par les résultats

d'expériences qui nous ont été présentées sur le même sujet par MM. Bouis et Baudrimont. C'est en vain qu'on voudrait appliquer la dialyse à la recherche d'un sel de mercure engagé dans des matières albumineuses, ou à celle de l'acide arsénieux engagé dans des corps gras. La propriété que possède une substance de traverser le diaphragme se trouve donc singulièrement modifiée par la nature même des matières qui l'accompagnent, et les avantages du nouveau procédé se trouvent ainsi beaucoup plus restreints qu'on ne l'avait d'abord supposé.

L'existence de deux digitalines, l'une soluble, l'autre insoluble, montre combien il règne encore d'incertitude sur la véritable nature de cette substance, et combien la médecine doit se montrer réservée dans l'emploi qu'elle en peut faire. J'en pourrais dire autant de l'*aconitine*, qui a été, de la part de M. Ernest Hottot, l'objet d'une étude particulière et approfondie. Il existe dans la racine d'aconit deux matières distinctes, jouissant, à des degrés différents, des propriétés physiologiques de cette substance, l'une amorphe et pulvérulente; l'autre cristallisée et parfaitement définie. Toutes deux déterminent les mêmes symptômes sur l'économie; mais, contrairement à ce qu'on aurait pu penser, c'est la première qui est, de beaucoup, la plus active. N'est-ce pas là un fait digne de fixer l'attention des praticiens, et n'y a-t-il pas, dans cette variabilité d'action, un utile enseignement pour l'emploi thérapeutique de l'aconitine?

Si j'aborde maintenant les travaux qui se rapportent à la pharmacie proprement dite, je me trouve en présence de mémoires très-nombreux, que je vais essayer de résumer succinctement.

Dans un rapport complémentaire sur les eaux distillées, M. Marais a continué les études si nombreuses qu'il avait précédemment entreprises sur la végétation du laurier-cerise. C'est par centaines qu'il faut compter les expériences exécutées par notre collègue. L'influence des diverses saisons de l'année, la nature du terrain, l'âge des arbustes, l'exposition au soleil ou à l'ombre, sont autant de circonstances que l'auteur a su très-nettement apprécier, en suivant toujours, à l'aide du réactif, les proportions d'acide cyanhydrique et d'essence correspondant à chacune d'elles.

Parmi les préparations pharmaceutiques dont l'opium est la base, il en est une que la thérapeutique emploie depuis longtemps sous le nom de *goutte noire*, ou *black drop*. Les formules les plus diverses ont été publiées sur la composition de ce médicament qui est extrêmement actif, et qui, par cette raison même, devrait plus qu'aucun autre présenter une constante uniformité d'action. En appelant sur ce point la sérieuse attention des praticiens, notre collègue, M. Mayet, a proposé une formule rationnelle dont toutes les conditions ont été soigneusement étudiées, et dont le grand avantage, si elle était admise, serait de régulariser l'action de ce médicament, et de rendre invariable la proportion du principe actif qu'il renferme.

A la suite d'observations présentées par le même membre, sur un sirop qui se vend journellement sous le nom de *sirop de quinquina ferrugineux*, des expériences très-nombreuses et très-soignées ont été faites sur l'association du fer et du quinquina dans les vins et les sirops. M. Lefort, rapporteur de la commission nommée à cet effet, a montré qu'en ce qui concerne les vins, les deux principes du fer et du quinquina étaient toujours incompatibles, et que, même en opérant dans les conditions les plus variées, on ne pouvait paralyser l'action chimique qui s'exerce entre eux. Mais à l'égard des sirops, notre collègue nous a fait connaître une formule de préparation qui permet d'associer les deux principes sans donner lieu à aucune réaction apparente. Il suffit de remplacer le sirop de quinquina préparé à l'eau par le sirop de quinquina préparé au vin de Malaga, et d'adopter, comme préparation de fer, le pyrophosphate citro-ammoniacal. M. Lefort a donné l'explication de ce fait en apparence singulier, et il a réglé les conditions à observer pour obtenir ce médicament, qui paraît destiné à devenir une préparation usuelle.

Un point très-important dans les opérations de la pharmacie, est de savoir employer le véhicule le plus convenable pour l'objet qu'on se propose. M. Mortreux nous en a donné une nouvelle preuve dans son travail, bien conçu d'ailleurs, sur le traitement des cantharides et sur l'extraction de la *cantharidine*. L'éther, que l'on emploie habituellement comme véhicule extracteur, a l'inconvénient d'entraîner, en même temps que le

principe actif qu'il s'agit d'isoler, une quantité de matière grasse dont on ne le sépare ensuite qu'avec beaucoup de peine. Il en est de même du chloroforme substitué à l'éther. Mais il est un autre liquide, le sulfure de carbone, qui, selon l'observation de notre collègue, dissout la matière grasse, sans toucher à la cantharidine. Il devient donc possible, par l'emploi successif de l'éther et du sulfure de carbone, d'obtenir très-rapidement, et avec une précision suffisante pour en faire un mode d'essai quantitatif, toute la cantharidine contenue dans un poids donné de cantharides. C'est là une observation importante, car elle permet de vérifier très-rapidement la qualité d'un médicament qui n'est que trop souvent falsifié ou altéré dans le commerce.

M. Rabourdin nous a transmis des résultats d'expérience qui montrent la circonspection qu'on doit apporter dans l'emploi de certains réactifs. Le prussiate de potasse, renfermant en lui-même le corps dont il doit déceler la présence, peut faire illusion dans une foule de circonstances, et indiquer le fer dans des médicaments qui ne le contiennent pas. C'est ce qui est arrivé pour l'huile de protoïodure de fer, qu'on avait regardée jusqu'ici comme contenant ce métal en proportion très-notable, et qui s'est trouvée n'en contenir aucune trace, d'après les épreuves analytiques auxquelles a cru devoir la soumettre notre correspondant d'Orléans.

Les perfectionnements apportés dans nos méthodes d'analyse sembleraient devoir arrêter le développement de la *fraude*. Cependant on nous a signalé, cette année encore, de nouveaux exemples de ses coupables manœuvres. Ici, c'est un sel jaune que l'on mêle au beurre pour lui donner une meilleure apparence : M. Poggiale reconnaît que ce sel jaune est du chromate de plomb. Là, ce sont des filets d'étamines que l'on teint artificiellement, et que l'on mêle au safran pour augmenter son poids : M. Guibourt reconnaît que ce sont les étamines d'un crocus, probablement du *crocus vernus*, et que leur proportion s'élève à 30 pour 100 du poids du safran. Ailleurs, c'est une nouvelle espèce de faux jalap que l'on substitue au jalap officinal, et qui ne contient guère que un centième et demi de résine. Ailleurs encore, ce sont des quinquinas de mauvaise apparence que l'on immerge dans l'eau ammoniacale pour

leur donner l'apparence de quinquinas rouges de bonne qualité : fraude déjà ancienne, mais qui, d'après les observations de M. Jolly, se pratiquerait aujourd'hui sur une large échelle.

A l'occasion du tapioca ordinaire que l'on falsifie si souvent avec le tapioca indigène, M. Marchand nous a fait connaître un mode d'essai qu'il pratique à l'aide de l'iode, et qui ajoute un contrôle précieux aux indications fournies, soit par l'examen microscopique, soit par le traitement à l'aide de l'acide sulfurique.

En ce qui touche les eaux minérales et potables qui sont encore une dépendance de la pharmacie, j'ai à vous faire connaître quelques communications qui ne sont pas sans intérêt.

Notre collègue, M. Robinet, auquel l'hydrologie est redevable de tant de travaux, ne s'est pas borné, cette année, à nous communiquer des analyses hydrotimétriques sur les eaux de plusieurs localités, et des résultats curieux sur la glace de l'eau de mer : il nous a lu un mémoire très-étendu sur le dosage des gaz dans les eaux potables. Le nouvel appareil qu'il a imaginé pour cet objet est un eudiomètre de construction simple, qu'il a fait fonctionner sous les yeux de la Société, et qui permet, en effet, d'obtenir rapidement les résultats de l'expérience. M. Robinet a étudié avec soin toutes les conditions qui pouvaient en assurer l'exactitude ; et, en opérant sur des eaux recueillies à une température connue, il a trouvé des quantités de gaz qui s'accordent sensiblement avec les nombres théoriques calculés d'après les coefficients de Bunsen.

Parmi les eaux minérales qui ont été l'objet de nouvelles analyses, nous devons citer celles de Galtier, à Cransac, que M. Lefort range dans la classe des eaux ferrugineuses sulfatées, et celles de Dinan, que M. Malaguti propose de ranger dans la catégorie des eaux ferroalcalines. Cette seconde analyse a été, pour notre savant correspondant de Rennes, l'occasion de signaler un fait scientifique nouveau, à savoir que le fer qui existe tout entier à l'état de sesquioxyde dans le dépôt de l'eau minérale de Dinan, exerce une action manifeste sur l'aimant, dès qu'il a été déshydraté par la calcination.

MM. Calloud et Cuzent, tous deux correspondants de la Société, nous ont également transmis des analyses d'eaux minérales ; le

premier sur l'eau de la Bauche, le second sur l'eau thermominérale de la ravine chaude du Lamentin.

Notre correspondant de Toulouse, M. Filhol, auquel la méthode sulfhydrométrique de Dupasquier doit déjà de nombreux perfectionnements, a montré, par des expériences très-nettes, que le véhicule employé dans la préparation de la liqueur normale exerce une influence très-marquée sur les résultats du dosage. La production de l'iodoforme, dans le cas d'une solution alcoolique d'iode, apporte une perturbation qui n'a pas lieu dans le cas d'une solution aqueuse : d'où résulte la nécessité d'employer désormais une seule et même liqueur pour l'essai des eaux sulfureuses.

D'autres communications nous ont encore été faites concernant la pharmacie pratique :

M. Amédée Vée a indiqué, pour la préparation des pilules au nitrate d'argent, un mode opératoire qui exclut toute matière organique, et qui admet comme excipient la silice pure, provenant de la décomposition des silicates par les acides.

M. Viel, pharmacien à Tours, nous a présenté divers instruments applicables aux usages de la pharmacie, parmi lesquels un grand appareil propre à capsuler les liquides, que l'auteur a fait fonctionner devant nous.

M. Berjot, de Caen, nous a communiqué les nouvelles observations qu'il a faites avec M. Halbicque sur l'action de l'éther à divers degrés de concentration dans les essais de quinine.

Pour terminer cette revue des travaux de la Société, il me reste à vous parler de ceux qui se rapportent à l'histoire naturelle.

Cette année, comme les années précédentes, M. Stanislas Martin nous a présenté à chacune de nos séances une foule de substances et de produits variés, venus, pour la plupart, des contrées les plus éloignées du globe : ainsi diverses espèces de *chardons* provenant de Buénos Ayres ; une terre comestible de l'Inde ; des échantillons de fèves et d'huile de *carapa touloucouna*; plusieurs sortes de *coléoptères*, notamment le *mylabris puncta* de couleur jaune, et le *mylabris pustulata* de couleur rouge.

Notre savant collègue M. Chatin nous a communiqué les résultats d'un travail considérable, que l'on peut regarder, dans son ensemble, comme un essai de la statistique du sucre dans le

règne végétal. Les dosages de sucre, effectués en très-grand nombre et par la méthode de la fermentation, ont porté non-seulement sur les diverses plantes d'une même famille, mais aussi sur les divers organes d'une même plante. Il était présumable que les analogies botaniques entraîneraient des analogies chimiques correspondantes : c'est en effet ce que l'expérience a vérifié dans un grand nombre de cas. Mais, en comparant les diverses familles à ce point de vue, M. Chatin a reconnu que les unes étaient homogènes au point de vue de la richesse saccharine, tandis que les autres étaient hétérogènes, c'est-à-dire formées de genres notablement différents, quant à la proportion du sucre qui s'y trouvait contenue. M. Chatin a, en outre, observé que les familles les plus naturelles ne sont pas toujours les plus homogènes au point de vue de la richesse saccharine. Ai-je besoin de faire ressortir l'intérêt que ces résultats présentent au point de vue de la physiologie végétale ?

La découverte imprévue du soufre parmi les éléments constituants du succin, est venu jeter un nouveau jour sur l'origine de cette substance, en même temps qu'elle a fourni un nouveau caractère pour en apprécier la nature. M. Baudrimont, auquel est due cette constatation, a trouvé que la proportion de soufre s'élevait à $\frac{1}{300}$ environ dans le succin transparent, et à $\frac{1}{400}$ dans le succin opaque. Sa présence constante, malgré la diversité des gisements, l'état où il se trouve dans le succin, et qui semble en faire une partie intégrante de la molécule organique, ont porté M. Baudrimont à admettre que ce soufre provenait des végétaux succinifères eux-mêmes, qui avaient contenu des principes sulfurés, comme cela se remarque aujourd'hui dans la plupart des crucifères, dans la tribu des alliacées, et surtout dans quelques gommes-résines des ombellifères. Quoi qu'il en soit, la présence du soufre constitue, pour le succin, un caractère nouveau qui n'est pas sans importance, car on ne le retrouve dans aucun des produits qui se rapprochent du succin par l'aspect, comme la résine copal ou celle de Dammar.

Notre nouveau correspondant de Londres, M. Daniel Hanbury, nous a transmis des détails circonstanciés sur l'origine, restée jusqu'ici inconnue, d'une espèce de casse que l'on rencontre quelquefois dans le commerce sous le nom de *petite casse*,

d'Amérique. Cette casse serait produite par le *cassia moschata* de Humboldt, Bonpland et Kunth. M. Hanbury s'est attaché à donner les caractères de ce genre incomplétement décrit dans le *Nova genera et species*, et il fait remarquer que le goût musqué n'est pas assez prononcé pour justifier le nom de *moschata* donné à l'espèce dont il s'agit.

Enfin, en nous rendant compte tout récemment de l'exposition internationale qui a eu lieu à Bayonne, M. Réveil nous a présenté divers échantillons de matière médicale provenant de cette exposition, notamment l'ergot de riz, caractérisé par sa forme allongée, recourbée en croissant; et une racine de polygalée du genre *moninia*, qui renferme une substance résineuse, amère, dont les propriétés présentent quelque analogie avec celles de la saponine.

Tel est, Messieurs, le résumé des travaux de la Société de pharmacie, pendant l'année 1864. Je serais incomplet, cependant, si je n'ajoutais qu'en dehors de ses préoccupations scientifiques habituelles, elle a poursuivi et terminé la tâche qu'elle avait commencée l'année dernière, et qui lui était imposée par la confiance que les sociétés des départements avaient placée en elle. Je ne veux point entrer dans le détail de ces travaux, qui se rattachent à des questions d'intérêt professionnel. Je me bornerai à dire que ces questions ont été traitées avec tout le développement qu'elles comportent dans le rapport longuement étudié qui nous a été présenté par notre président, M. Boudet, rapport dont la Société a adopté les conclusions.

Chaque année, nous avons la satisfaction de voir plusieurs de nos membres honorés de distinctions spéciales.

Notre collègue M. Lefort, qui s'est acquis une juste renommée par ses nombreux travaux sur la chimie hydrologique, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Deux de nos correspondants les plus distingués, MM. Béchamp de Montpellier, et Marchand de Fécamp, ont été couronnés à la suite du concours ouvert entre les sociétés savantes : le premier, pour ses recherches de chimie appliquée à la fabrication des vins; le second, pour ses observations météorologiques faites pendant la période décennale de 1853 à 1862.

Nous avons à nous féliciter aussi des résultats qu'a produits cette année le concours pour le prix des thèses. Je ne veux point anticiper sur le rapport que M. Ducom a bien voulu se charger de vous présenter à ce sujet; mais je puis dire au moins que les thèses soutenues ont été très-remarquables, et que deux concurrents surtout se sont élevés, chacun dans un genre d'études différent, à une hauteur qui sera rarement atteinte par les candidats.

Les ramifications de la Société s'étendant de plus en plus dans le monde savant, nous nous sommes vus forcés d'élargir nos cadres, et d'augmenter le nombre de nos correspondants pour le mettre en harmonie avec notre développement actuel. A la suite d'un rapport présenté par M. Dubail, la Société a revisé complétement ses statuts, et elle a inauguré son nouveau règlement par la nomination de nombreux correspondants nationaux et étrangers. Elle peut donc espérer, grâce aux nouveaux membres qu'elle s'est attachés comme auxiliaires de ses travaux, contribuer avec plus de succès encore au perfectionnement de l'art pharmaceutique, et au progrès des sciences qui s'y rapportent.

Mais hélas! la Société de pharmacie, pas plus que les autres sociétés savantes, n'est à l'abri des coups de la destinée. Deux de ses membres résidants ont succombé dans le cours de l'année: l'un, M. Rogé, jeune pharmacien militaire qui était entré parmi nous, il y a deux ans à peine, et qui, dans ce court espace de temps, nous avait communiqué des observations très-curieuses et très-dignes d'intérêt; l'autre, M. Dublanc, un de nos plus anciens membres, que la Société avait appelé, en 1860, à l'honneur de la présider.

Mon objet n'est point de vous entretenir des nombreux travaux de M. Dublanc. Il suffit de lire ces travaux qui remontent à une époque déjà éloignée de nous, pour y reconnaître une grande sagacité d'esprit, et une excellente méthode d'observation. M. Dublanc prenait, d'ailleurs, un vif intérêt à toutes nos discussions scientifiques, et, jusque dans ces derniers temps, il fut un des plus exacts à nous apporter le tribut de ses lumières et de sa longue expérience. Permettez donc que je lui adresse un public hommage d'estime et de sympathiques regrets, au nom de la Société de pharmacie qu'il sut honorer par son caractère, comme par son dévouement.

Sur les éthers chloro et bromométalliques du thallium.

Par M. J. Nicklès.

Présenté à l'Académie de Stanislas en février 1864, à l'Académie des sciences le 21 mars 1864 (1).

J'ai fait voir il y a quelques années, que les chlorures et les bromures métalliques qui sont capables de former des *chloro* ou des *bromo* sels peuvent, comme de simples acides, se combiner avec l'éther et donner lieu à des composés définis renfermant, le plus souvent, plusieurs équivalents de celui-ci. La découverte du thallium, réalisée depuis, m'a fourni l'occasion de vérifier ce fait sur un métal nouveau dont rien, jusque-là, ne faisait prévoir l'existence. Le thallium nécessaire m'a été remis par M. Lamy.

Nous savons en effet par ce savant que ce métal forme entre autres, avec le chlore, un composé $Cl^3 Tl$, avec lequel on a obtenu depuis le chlorure double $Cl^3 Tl, 3 (Cl Az H^4)$. Je viens de reconnaître que ce trichlorure ou acide *chlorothallique* est apte à s'unir avec plusieurs équivalents d'éther et à donner ainsi des éthers chlorométalliques partageant, en général, la propriété de ceux que j'ai fait précédemment connaître.

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans de l'éther surnageant du thallium ou mieux encore du protochlorure Cl Tl, la dissolution s'opère peu à peu, et bientôt le ballon ne contient plus qu'un liquide limpide, exempt de toute matière solide. Si l'on a employé de l'éther anhydre et en quantité suffisante, on remarque dans le ballon deux couches bien distinctes. C'est la couche inférieure qui contient le nouveau composé, associé, il est vrai, à des produits chlorés, dérivés par substitution. En cet état, il fume à l'air en émettant du gaz Cl H, et ne se dissout alors que faiblement dans l'éther et dans l'eau ; mais l'acide chlorhydrique l'y rend très-soluble. L'alcool le dissout aisément.

(1) Et plus complétement dans la *Revue des sociétés savantes*, t. V, p. 278 (du 15 avril 1864).

Il n'est pas volatil, mais se détruit au feu en laissant un résidu de chlorure de thallium et de charbon et en abandonnant du gaz chlorhydrique. On le purifie en le chauffant au bain-marie dans un courant de gaz carbonique sec. Le gaz qui se dégage alors entraîne des torrents d'acide chlorhydrique, en même temps qu'il abandonne des gouttelettes d'éther ainsi qu'un mélange de divers produits de substitution de ce corps, produits si bien étudiés, dans le temps, par M. Malaguti.

Le résidu constitue le composé cherché; en cet état, il est soluble dans l'éther et l'eau à la faveur d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique qu'il a fixée. Aussi est-il très-acide et fait-il effervescence avec les carbonates alcalins. Un excès de ceux-ci en sépare du $Tl\,O^3$ en poudre brune. Les alcalis fixes se comportent de même; l'ammoniaque n'agit pas en présence d'un excès de sel ammoniac; mais la réaction se manifeste dès qu'on étend d'eau; une addition de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution concentrée fait de nouveau disparaître le précipité. L'acide sulfureux détruit également cet éther en produisant du protochlorure de thallium.

Il se dissout dans les chlorures alcalins et forme avec eux des chlorothallates dont nous parlerons plus loin.

Chauffé avec un peu d'essence de térébenthine, il brunit et laisse précipiter du protochlorure de thallium.

Cet éther a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},780 ont donné :

$$CO^2\ 0{,}219 = 0{,}0597\ C = 7{,}65\ \text{p. } 100,$$
$$HO\ 0{,}378 = 0{,}042\ H = 5{,}38\ \text{p. } 100.$$

1^{gr},36 ont fourni, après élimination du thallium au moyen du zinc, Cl Ag, avec des traces de Cl Tl.

$$1{,}209 = 0{,}323 = 23{,}60\ \text{p. } 100\ Cl.$$

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$Cl^3\,Tl,\ 2\,(C^4\,H^5O) + ClH,\ 21\,HO$$

qui exige

$$Cl^4 = 23{,}27,$$
$$C^8 = 7{,}86,$$
$$H = 5{,}24.$$

Des composés analogues ont été obtenus avec d'autres éthers;

j'en ai réalisé aussi avec les alcools méthylique et amylique. Ils sont très-fumants, peu stables et s'altèrent promptement à l'air.

Acide bromothallique $Br^3 Tl$.

Cet acide, de même que l'iodothallique $I^3 Tl$, n'étant pas connu, j'ai pensé pouvoir, avec d'autant plus de succès, entreprendre de les préparer par le procédé qui vient d'être appliqué au chlorure de thallium, que l'éther donne incontestablement de la stabilité aux acides halométalliques, circonstance fort heureuse quand, comme dans l'espèce, il s'agit de composés fort altérables. C'est en effet ce qui arrive pour l'acide bromothallique, qui prend facilement naissance lorsqu'on traite le bromure de thallium par de l'éther anhydre et du brome ajouté peu à peu et de manière à éviter une trop grande élévation de température. Les deux couches ne manquent pas alors de se produire; le composé éthéré se trouve dans la couche inférieure qu'il rend fumante. Il n'est pas volatil; chauffé, il donne un résidu cristallisé en aiguilles jaunes contenant du protobromure de thallium ainsi que de l'acide bromothallique.

La même combinaison peut se produire plus lentement, il est vrai, avec du thallium, du brome et de l'éther; il faut alors agiter fréquemment.

L'acide sulfureux décompose cet éther en formant du bromure Br Tl; les bromures alcalins le dissolvent promptement en produisant des bromosels cristallisables dont nous parlerons plus loin. Les alcalis en séparent de l'oxyde brun $Tl O^3$.

L'acide bromothallique peut s'obtenir directement par le brome et le thallium. A l'état pur, le brome attaque peu ce métal, et il faut un contact de plusieurs semaines pour obtenir un effet sensible. L'attaque est plus prompte quand on ajoute de l'eau, un alcool ou un éther.

A l'état libre, l'acide bromothallique n'a pas de stabilité; sa dissolution étant placée sous une cloche sur l'acide sulfurique, on voit bien se déposer des aiguilles jaunes, mais ces aiguilles sont un mélange de bromure de thallium et d'acide bromo-

thallique (1); elles résultent de la réduction de ce dernier, dont l'excès de brome se dégage à l'état de liberté, ainsi qu'on le peut voir en plaçant sous la cloche, du papier imprégné d'un empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium; mais quoiqu'elles ne contiennent pas l'acide bromothallique à l'état de pureté, ces aiguilles ne rougissent pas moins dans l'eau de fontaine qui contient du bicarbonate de chaux, en vertu d'une réaction qui donne lieu à $Tl\,O^3$ dont on connaît la couleur brune.

La combinaison que l'acide bromothallique donne avec l'éther, a pour formule

$$Br^3\,Tl + 3\,(C^4\,H^5\,O),$$

laquelle exige

	Calculé.	Trouvé.
C^{12}	= 12,98	12,64
H^{15}	= 2,70	2,71

Acide iodothallique $I^3\,Tl$.

L'éther iodothallique, s'il existe, doit offrir peu de stabilité. En traitant le thallium par de l'iode et de l'éther, on obtient une dissolution brune, laquelle abandonne peu à peu des aiguilles brunes d'acide iodothallique $I^3\,Tl$; toujours chargées d'iode en excès, elles sont très-solubles dans l'éther, s'unissent aux iodures alcalins, et forment avec eux des iodothallates en beaux cristaux rouges qui prennent également naissance quand on fait digérer du thallium avec de l'iode et un iodure alcalin.

Jusqu'ici je n'ai pu obtenir l'acide iodothallique dans un état de pureté qui correspondît à la formule $I^3\,Tl$; par l'iode qu'il contient en excès, il bleuit rapidement le papier amidonné. Cela ne l'empêche pas d'avoir une forme cristalline bien définie dont la figure 1 donnera une idée, pas plus que l'excès d'iode n'a empêché de cristalliser les iodobismuthates et les iodoantimoniates que j'ai fait connaître précédemment.

Abandonné à l'air et à la lumière, cet acide jaunit peu à peu en perdant de l'iode; cependant il conserve sa forme prisma-

(1) Pour la composition de ces aiguilles V. *Bulletin de la Société de chimie* 1864, nouvelle série, t. II, p. 190.



tique. Chauffé au rouge sombre dans un tube, il se sublime en donnant un enduit orange.

La forme cristalline est rhomboïdale et dérive d'un prisme droit comme celle de l'iode; cependant elle ne paraît avoir rien de commun avec les incidences de ce dernier telles qu'elles ont été déterminées par M. Breithaupt. (V. Rammelsberg, *Krystallographische Chem.*, t. I.)

En voici les éléments (fig. 1).

C'est un prisme droit rhomboïdal *p* modifié par la face terminale macrodiagonale *t* et deux prismes horizontaux brachidiagonaux *m* et *n*.

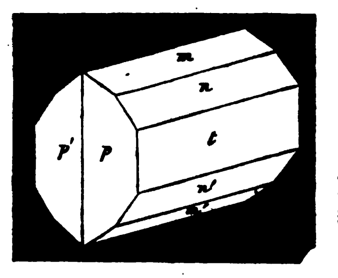


Fig. 1.

$p : p'$ 79° 45
$p : t$ 140° 38'
$p : m$ 61°
$n : t$ 160° 35'

$$
\begin{aligned}
pp' &= \infty P \\
t &= \infty \bar{P} \infty \\
m &= n \breve{P} \infty \\
n &= \breve{P} \infty
\end{aligned}
$$

Sels halothalliques (1).

Nous venons de voir que si les acides halothalliques peuvent s'unir avec l'éther pour former des composés définis, ils peuvent également se combiner avec les haloseIs alcalins pour former des

(1) Pour éviter les longueurs, j'appelle *éthers halométalliques* le résultat de l'union des éthers éthylique, méthylique, amylique, etc., avec un halosel, ou sel haloïde, comme dirait Berzélius, c'est-à-dire avec un chlorure, un bromure ou un iodure métallique. Pour qu'un pareil composé haloïde puisse s'unir avec un éther simple il faut qu'il soit à même de jouer le rôle d'acide. Ce n'est donc pas le premier chlorure venu qui formera de ces combinaisons, mais bien ceux qu'on appelle des *chlorides* ou acides *chlorométalliques*. Même observation à l'égard des bromides et des iodides, ou en général des acides dont l'oxygène est remplacé par un halogène, en un mot, des acides *halométalliques*.

Pour simplifier nous dirons donc acide *halométallique*, éther *halométal-*

sels doubles, et par conséquent des *halothallates* cristallisables bien définis que nous allons maintenant examiner de plus près.

Caractères généraux. Les halothallates alcalins, tels que les chloro, les bromo et les iodothallates, sont solubles dans l'eau, et le plus souvent aussi dans l'alcool. Les uns, tels que les chlorothallates, sont altérables à la lumière du soleil; l'altération se fait dans ce sens qu'une certaine quantité de $Tl\,Cl^3$ se transforme en oxyde brun $Tl\,O^3$. Les autres, tels que les iodothallates, sont altérables à une température même inférieure à 100°; avec leur eau de cristallisation, ils perdent alors assez d'iode pour que $Tl\,I^3$ se réduise en $Tl\,I$, ce qui constitue même un moyen de dosage.

Les chlorothallates non altérés sont incolores.

Les bromothallates sont jaunes.

Les chlorothallates et les bromothallates donnent avec l'ammoniaque des flocons bruns, noircissant en présence de l'ammoniaque; ils sont solubles dans une dissolution saturée de sel ammoniac.

Avec l'azotate de bismuth ils donnent un précipité blanc également soluble dans le sel ammoniac. Ce précipité blanc contient tout le thallium; les eaux mères ne colorent plus la flamme; peut-être y a-t-il là le moyen de doser ces acides par voie de précipitation.

Les iodothallates sont rouges ou bruns.

L'ammoniaque, la potasse et la soude en séparent le thallium

---

lique, sel *halométallique*, toutes les fois qu'il s'agira du composé en général.

Cette nomenclature est encore applicable au cas particulier d'un sel ou d'un éther de cette catégorie dont le métal est défini, mais dont l'acide ne l'est pas. On dira donc acide *halothallique*, sel ou éther *halothallique* lorsqu'on voudra parler de composés thalliques du genre de ceux dont il est question ici. On dira de même éther *halobismuthique*, *haloantimonique*, etc., lorsqu'il sera question des composés du bismuth, de l'antimoine, etc., du genre de ceux que nous avons fait précédemment connaître. (V. ce Journal, t. XXXVII et suiv.

Dans le compte rendu de la séance des sociétés savantes, j'ai exposé le résultat de mes observations sur cette matière (30 mars 1864). La *Revue des Sociétés savantes* (t. V, p. 273) dit éthers *holométalliques* au lieu de *halométalliques*; c'est une faute d'impression qu'il importe de rectifier.

à l'état d'oxyde brun Tl O^3. Toutefois la première est sans action lorsqu'il y a un excès de sel ammoniac en présence ; la dissolution demeure limpide et incolore, mais elle brunit dès qu'on a ajouté un peu d'eau ; un excès de sel ammoniac redissout le précipité tout comme il a été dit plus haut.

Les carbonates alcalins ainsi que les bicarbonates alcalino-terreux se comportent comme les alcalis fixes et précipitent comme eux les sels en question. Ce caractère est d'une sensibilité telle qu'il suffit de verser une goutte de la dissolution d'un chloro ou d'un bromothallate dans de l'eau de fontaine contenant du bicarbonate de chaux pour obtenir un précipité ou tout au moins une coloration jaune très-visible et probablement assez sensible pour servir d'agent pour titrer le bicarbonate de chaux dans les eaux potables.

Dans les analyses dont le détail va suivre, le thallium a été dosé à l'état d'iodure après que l'acide halothallique eut été réduit au moyen de l'acide sulfureux. Pour doser l'élément halogène au moyen de l'azotate d'argent, on a toujours commencé par traiter le halothallate par de l'eau et du carbonate de soude pur, en éliminant Tl O^3 (1), par filtration ; on sursatura ensuite par de l'acide azotique avant de précipiter par l'azotate d'argent.

La substance a toujours été soumise à une dessiccation à 100°.

Chlorothallates.

Chlorothallate d'ammonium. — Lorsqu'on expose à un courant de chlore un mélange formé de protochlorure de thallium et d'une dissolution concentrée de sel ammoniac, il se forme du chlorure d'azote et en même temps un chlorothallate qu'on obtient plus facilement encore en traitant un éther ou un alcool chlorothallique par le chlorhydrate d'ammoniaque ; il se produit alors à la longue de magnifiques tables à six pans (fig. 2) ; dérivées d'un prisme rhomboïdal ; elles sont incolores et parfai-

(1) M. Werther dose même le thallium en cet état. Le fait est venu à ma connaissance trop tard pour l'appliquer à mes recherches. Pour les détails, V. *Journal de pharmacie*, t. XLVI, p. 306.

tement transparentes; au soleil, elles jaunissent et se couvrent, par places, de petits points rouges dus à du tritoxyde de thallium qui s'est formé. Les cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur dissolution jaunit en présence des eaux contenant du bicarbonate de chaux; la raison en a été indiquée dans le précédent chapitre.

Ils ne sont pas anhydres; à 100°, 0,296 ont perdu 6 p. 100 d'eau; la matière première m'a manqué pour répéter l'expérience sur une échelle un peu plus grande.

Le résidu a donné 42,11 p. 100 de chlore et 8,52 p. 100 d'ammoniaque.

Si l'on tient compte de la petite proportion de substance saline qui est entrée en jeu, on admettra la formule

$$Cl^3\,Tl + 3\,Cl\,Am + 4\,HO$$

qui exige,

$$Cl = 42{,}01$$
$$Az\,H^4\ 10{,}65$$
$$HO\ 7{,}10$$

Ce composé ne paraît pas identique à celui qui a été décrit dans le *Répertoire de chimie*, 1863, p. 355, et dont les cristaux, indiqués comme cubiques et octaédriques, ont très-bien pu n'être que du sel ammoniac qui, comme tous les chlorures alcalins, prend facilement ces formes-là, lorsqu'il cristallise en présence de chlorures métalliques, ainsi que nous l'avons fait voir dans ce journal, t. XXIX, p. 72, et t. XXXX, p. 432.

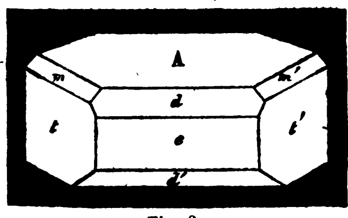


Fig. 2.

Quant à la forme des cristaux que nous avons examinés, elle relève d'un prisme rhomboïdal droit modifié par les faces terminales *e* et A, par l'octaèdre *mm'* et le prisme horizontal *d*.

A	: *e*	90°	A	: *d*	180°
A'	: *e*		A	: *d'*	
A	: *t*		A	: *m*	141°
A	: *t'*		*e*	: *d*	139°
A'	: *t*		*e*	: *d'*	
A'	: *t'*		*t*	: *e*	135°
	: *t'*		*t'*	: *e*	
	: *t''*		*t*	: *m*	128° 10'

$m\,m' = P$
$e = \infty P \infty$
$t\,t' = \infty P$
$d\,d' = P \infty$

Des composés analogues sont fournis par le trichlorure de thallium et le chlorure de potassium. Je ne les ai pas examinés davantage, le but que je m'étais proposé dans ces recherches ayant été atteint quant à l'acide chlorothallique, lequel, comme on voit, est susceptible de se combiner avec 3 équivalents d'éther ainsi qu'avec 3 équivalents d'un chlorure alcalin', et de se comporter ainsi comme un acide tribasique.

Bromothallates.

Autrement se comportent les bromothallates avec lesquels, jusqu'ici, je n'ai pu obtenir que des sels à 1 équivalent de base. La rareté du thallium a, il est vrai, imposé prématurément des limites à mes recherches, mais je suis loin de désespérer d'obtenir un bromothallate à 3 équivalents de bromure alcalin, l'éther $Cl^3\,Tl + 3\,EtO$, décrit ci-dessus, étant pour nous un indice certain de l'existence d'un bromothallate polybasique.

En attendant, voici ce que j'ai observé sur ce point.

L'éther bromothallique est soluble dans les bromures alcalins et donne avec eux des bromothallates qui s'obtiennent aussi avec du bromure de thallium, un bromure alcalin et du brome.

Ces bromosels sont monobasiques; ils fondent dans leur eau de cristallisation (1); à leur égard, les alcalis se comportent comme pour les chlorothallates.

L'acide sulfureux en sépare le thallium à l'état de bromure; j'ai vainement essayé de fonder sur ce fait un mode de dosage : les résultats sont trop variables pour inspirer confiance.

Deux composés salins ont été obtenus et analysés. L'un cris-

---

(1) J'ai précédemment reconnu (t. XLV) que l'alun à base de fer et de thallium est également fusible dans son eau de cristallisation. S'il n'en est pas ainsi du chlorothallate d'ammonium décrit ci-dessus, cela tient évidemment aux 3 équivalents de sel ammoniac qu'il contient. Tout porte à croire que $Cl^3\,Tl\,Cl\,Az\,H^4$ x aq., s'il existe, sera fusible, de même que sera infusible le composé $Br^3\,Tl,\ 3\,Br\,Az\,H^4 + x$ aq., qu'on ne manquera pas d'obtenir tôt ou tard.

tallisé en aiguilles jaunes efflorescentes perdant 12 p. 100 d'eau à 100° C. La forme cristalline n'a pu être déterminée.

Mes résultats analytiques cadrent avec la formule

$$Br^6\,Tl + Br\,As\,H^4 + 8\,HO$$

qui exige

	Calculé.	Trouvé.
Br^4. . . .	52,11	51,96
$As\,H^4$. .	2,92	2,72
8 HO. . .	11,72	12,23

Un autre bromothallate affecte la forme de tables rhomboïdales perdant près de 6 p. 100 d'eau au bain-marie.

	Calculé.		Trouvé.
Br^4.	320	55,36	55,34
Tl.	204	35,29	33,60
$As\,H^4$. . . .	18	3,11	3,06
4 HO. . . .	36	6,22	5,90
	578	99,98	97,90

La perte pèse évidemment sur le thallium qui a été dosé à l'état d'iodure à une époque (janvier 1864) où je ne connaissais pas encore toutes les conditions à remplir pour éviter la déperdition de ce corps.

Ce bromothallate se présente tantôt en tables rectangulaires modifiées aux angles solides par des facettes octaédriques, tantôt en tables à six pans ayant la plus grande analogie avec une double pyramide hexagonale (P) modifiée au sommet par une face terminale. La figure 3 représente cette forme, qui nous paraît due à un groupement particulier de cristaux du système cubique.

A : b, A' : b' } 125°

b : b' 70

A : b', A' : b } 55°

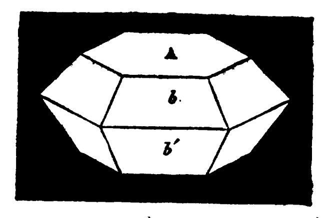


Fig. 3.

N'étaient les tables rectangulaires, on aurait pu prendre cette

forme cristalline pour une forme hexagonale, attendu que les six incidences Ab sont égales entre elles.

Le bromothallate de potassium Br^3 Tl, Br K + 4 HO est isomorphe avec ce sel; ses cristaux sont jaunes et inaltérables à l'air. Vers 100° C., ils subissent un commencement de fusion.

L'iodothallate d'ammoniaque possède également la forme figure 3; il constitue des tables rouges, abandonnant de l'iode en présence de l'eau, ainsi que sous l'influence de la chaleur; elles donnent une poudre rouge qui noircit à 100° C., ensuite, perd de son poids en prenant une couleur jaune. Le poids perdu correspond à 2 équivalents d'iode, le sel étant supposé anhydre.

Voici une expérience faite à ce sujet.

0gr,929 de sel réduit en poudre et mis au bain-marie à 100° ont perdu, au bout de douze heures de chauffe, 0gr,316 de leur poids correspondant à 34,01 p. 100; le résidu était devenu jaune, mais contenait encore quelques traces de poudre noire. D'après la formule I^3 Tl + I Az H^4, la perte aurait dû être de 34,7 p. 100.

L'acide fluorhydrique attaque lentement le thallium. La chaleur favorise la réaction. Lorsqu'il contient de la silice en dissolution, il se dépose du jour au lendemain, une abondante cristallisation composée de fluosilicate de thallium. Les cristaux possèdent la forme représentée par la figure 3; ils paraissent être identiques à ceux qui ont été récemment décrits par M. Werther. (V. dans la Revue de ce journ., t. XLV, p. 465.)

Ces cristaux sont solubles dans l'eau.

Avec eux s'est formé un dépôt de beaux octaèdres limpides quoique striés et mâclés. Ils appartiennent au système régulier et représentent, sans doute, la forme primitive des tables représentées par la figure 3.

A 100° C, ils perdent 2 p. 100 de leur poids.

Conclusions.

Dans le présent mémoire, on établit les faits suivants :

1° Le thallium forme, avec le brome et l'iode, des composés isomorphes de l'acide chloro-thallique Cl^3 Tl.

2° Les acides chloro et bromothalliques peuvent s'unir à plu-

sieurs équivalents d'éther de façon à former des éthers hálométalliques.

3° Ces mêmes acides, plus l'acide iodothallique, peuvent former des sels doubles en s'unissant aux haloseis alcalins correspondants.

4° Certains de ces sels doubles contiennent plusieurs équivalents de base.

5° Les acides *chlorothallique, bromothallique et iodothallique* sont donc des acides polybasiques.

6° Ils ont cela de commun avec d'autres acides halo-métalliques, tels que les acides chloro, bromo et iodo-bismuthique, arsénique, antimonique, aluminique, etc., dont nous avons précédemment parlé dans ce journal, t. XXXIX et t. XLI.)

Falsification du kirsch par l'eau distillée de laurier-cerise.

Rapport fait au conseil de salubrité du département de la Seine, par M. Félix Boudet.

MM. Camille Reybaud, docteur en médecine, J. Méro, pharmacien, membre du Conseil général du département des Alpes-Maritimes, et Boyveau, pharmacien à Grasse, tous trois membres du Comité d'hygiène publique de l'arrondissement de Grasse, et désignés comme inspecteurs pour visiter les pharmacies, ont réclamé l'avis du Conseil de salubrité de la Seine, sur des faits relatifs à la fabrication et à la vente de l'eau distillée de laurier-cerise par les distillateurs, et sur l'emploi que certains liquoristes font de ce produit pour préparer une espèce de kirsch qu'ils substituent frauduleusement au véritable kirsch obtenu par la fermentation et la distillation des cerises noires ou des merises; le Conseil a été saisi de l'examen de cette question, et chargé particulièrement de l'étudier, je viens rendre compte du résultat de mes recherches et présenter les considérations qui s'y rattachent.

« Depuis plusieurs années, écrivent les membres du Comité d'hygiène de l'arrondissement de Grasse, des distillateurs du département des Alpes-Maritimes préparent et vendent des



eaux de laurier-cerise, quelques-uns même du baume tranquille et de l'onguent populeum. Ces divers produits sont livrés à des pharmaciens, mais l'eau de laurier-cerise, d'après le propre aveu de ces fabricants, est plus particulièrement fournie aux liquoristes qui l'emploient pour la fabrication d'un kirsch qu'ils substituent à celui préparé avec les cerises noires.

« Cette fraude et la vente d'autres produits pharmaceutiques ont donné lieu, au sein du Conseil général du département, à une vive réclamation d'un de ses membres, qui reprocha aux inspecteurs des pharmacies, de ne pas montrer une sévérité assez grande, lors de leurs visites annuelles, de laisser fabriquer des produits pharmaceutiques par des personnes étrangères à la pharmacie; et qui enfin, s'étendant plus particulièrement sur la vente de l'eau de laurier-cerise faite impunément aux liquoristes, signala plusieurs cas d'accidents graves survenus à un grand nombre de soldats et d'autres personnes, après avoir bu deux et même un seul petit verre de ce kirsch ainsi préparé avec l'eau de laurier-cerise.

« Pour remédier à un semblable état de choses, le préfet des Alpes-Maritimes écrivit, le 7 septembre 1861, à MM. Raybaud, Méro et Boyveau, pour leur recommander de tenir la main à ce que l'eau de laurier-cerise livrée au commerce ne fût pas préparée par des personnes autres que des pharmaciens, et de signaler les délinquants à la sévérité de la justice. Malgré ces instructions formelles, ces messieurs se bornèrent, pendant les années 1861 et 1862, à faire prévenir les divers fabricants par les maires et les commissaires de police, d'avoir à cesser la fabrication des produits pharmaceutiques ci-dessus désignés, et notamment celle de l'eau de laurier-cerise; enfin, en 1863, ils renouvelèrent leurs visites dans les principaux établissements où, en dépit de leurs avertissements, on continuait à préparer ces produits. Dans chacun de ces établissements l'eau de laurier-cerise fut titrée, et il fut reconnu que les divers échantillons examinés offraient une composition très-inégale et que les uns contenaient 25, 40 ou 60 milligrammes d'acide cyanhydrique pur pour 100 grammes d'eau distillée, tandis que d'autres en contenaient de 70 à 115 milligrammes.

« Ces résultats démontrèrent de la manière la plus évidente

les dangers de la substitution frauduleuse du kirsch préparé avec de l'eau de laurier-cerise au kirsch de cerises noires. Cependant une nouvelle visite faite chez les fabricants d'eau de laurier-cerise par MM. Raybaud, Méro et Boyveau, dans l'unique but de leur faire directement une nouvelle invitation à se soumettre à la loi, souleva de leur part les plus vives réclamations. Cette mesure fut qualifiée par eux de mesure arbitraire et dépassant les droits des inspecteurs des pharmacies.

« En présence d'une telle opposition, MM. Raybaud, Méro et Boyveau ont cru devoir réclamer l'avis du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine, afin de s'en prévaloir pour la ligne de conduite qu'ils auraient à suivre. »

D'après cet exposé, l'avis réclamé par M. Méro et ses collègues doit s'appliquer à trois questions distinctes qui intéressent tout à la fois l'exercice de la pharmacie et la santé publique et qui peuvent être formulées dans les termes suivants :

1° La préparation et la vente de l'eau distillée de laurier-cerise peut-elle être faite par d'autres personnes que des pharmaciens légalement reçus et notamment par des distillateurs et des liquoristes?

2° Les inspecteurs des pharmacies du département des Alpes-Maritimes ont-ils outrepassé leur droit en se présentant avec l'autorisation du préfet pour visiter les établissements des distillateurs du département et constater s'ils fabriquaient et débitaient sans autorisation légale des préparations ou compositions médicamenteuses et en leur enjoignant de renoncer à la préparation et à la vente de l'eau de laurier-cerise?

3° La préparation et la vente sous le nom de kirsch d'un mélange d'alcool et d'eau de laurier-cerise doivent-elles être considérées comme une fraude dangereuse pour la santé publique?

Les deux premières questions se trouvent résolues négativement par le texte même de la loi de germinal an XI et par les dispositions du décret du 8 juillet 1850; ces questions d'ailleurs appartiennent au domaine de la police de la pharmacie beaucoup plus qu'à celui du Conseil de salubrité, et l'Ecole de pharmacie de Strasbourg, consultée par M. Méro et ses collègues,

leur a donné à ce sujet, dans une lettre qu'ils nous ont transmise et qui est jointe au dossier, un avis aussi bien motivé que parfaitement concluant.

La troisième question est tout à fait de la compétence du Conseil, j'ai dû l'examiner avec soin dans tous ses détails.

Pour obtenir le kirsch normal on écrase les merises ou les petites cerises noires greffées sur merisiers, on les laisse fermenter avec leurs noyaux et on distille. Le produit aromatique ainsi obtenu contient de l'acide cyanhydrique, et c'est à cet acide qu'il doit en grande partie l'odeur et la saveur qui le caractérisent; mais combien contient-il de cet acide et quel est son degré alcoolique? D'autre part, comment fabrique-t-on le kirsch à l'eau de laurier-cerise, quelle est la composition de ce kirsch falsifié, est-elle constante ou variable, et en quoi diffère-t-elle de celle du kirsch normal? Comment peut-on distinguer ces deux liqueurs? Enfin, quels sont les dangers qui peuvent résulter de l'emploi du kirsch à l'eau de laurier cerise?

J'ai cru devoir porter mon attention sur ces points de vue divers de la question qui m'était soumise, et d'abord, en opérant sur six échantillons de kirsch d'origines différentes pour déterminer leurs degrés alcooliques et leur richesse en acide cyanhydrique, j'ai obtenu les résultats suivants :

	Degrés alcoométriques.	Acide cyanhydrique sur 100gr.
N° 1. Kirsch choisi à l'entrepôt et fourni comme type de bonne qualité.	50° cent.	4 millig.
N° 2. Kirsch du commerce de Paris.	48° —	5 —
N° 3. Kirsch du commerce de Paris.	49° —	3 —
N° 4. Kirsch du commerce de Paris.	46° —	3 —
N° 5. Kirsch de Fougerolles de 1864.	48° —	7 —
N° 6. Kirsch préparé par M. Boussingault au Leibfrauenberg près Hagueneau (Bas-Rhin).	52° —	10 —

Ces observations démontrent que les différents kirsch présentent, comme il était naturel de le présumer, en ce qui concerne le degré alcoométrique, des variations très-légères et qui se trouvent comprises entre 46 et 52 degrés centésimaux, correspondant à 18 et 20 degrés Cartier, tandis qu'ils peuvent contenir des proportions d'acide cyanhydrique qui varient du

simple au double et même au triple et qui se trouvent comprises entre un minimum de 3 milligrammes et un maximum de 10 milligrammes pour 100 grammes.

Après avoir ainsi apprécié la composition du kirsch loyalement préparé, j'ai dû m'occuper de constater la composition et les caractères du kirsch fabriqué avec l'alcool et l'eau de laurier-cerise, et dans ce but j'ai prié M. Méro de me procurer des échantillons de ce produit tel qu'il se trouve dans le commerce; malheureusement il n'a pu m'adresser que des échantillons qu'il avait préparés lui-même d'après les données certaines qu'il avait recueillies sur la fabrication de cette liqueur dans le département des Alpes-Maritimes. Deux recettes sont en usage, d'après M. Méro. La première et la plus simple consiste à mélanger l'eau de laurier-cerise à partie égale avec de l'alcool à 33 degrés Cartier, la seconde à remplacer la moitié de l'eau de laurier-cerise par une proportion égale d'eau de marasque, espèce de kirsch préparé avec la cerise rouge nommée marasque, dont le degré alcoolique ne dépasse pas 14 degrés Cartier et qui est très-pauvre en acide cyanhydrique; on obtient ainsi un produit composé de :

Alcool $\frac{3}{6}$ ou 33°.	50 gram.
Eau de marasque.	25 —
Eau de laurier-cerise.	25 —

Les échantillons de ces deux faux kirsch qui ont été préparés par M. Méro avaient les caractères suivants :

	Degrés alcooliques.	Acide cyanhydrique.
1° Kirsch à l'eau de laurier et à l'eau de marasque.	52° cent.	12 millig.
2° Kirsch à l'eau de laurier-cerise seule.	50° —	22 —

Ces deux liqueurs possédaient d'ailleurs l'odeur et la saveur de l'eau de laurier-cerise d'une manière très-prononcée ; elles différaient donc essentiellement du kirsch normal à cet égard d'abord, et surtout par la proportion beaucoup plus forte d'acide cyanhydrique qu'elles renfermaient.

Si d'ailleurs on considère que l'eau de laurier-cerise elle-même est bien loin d'avoir une composition uniforme, et que la quantité d'acide cyanhydrique peut y varier du simple au

double, dans les meilleures conditions de préparation, on comprendra les dangers que doit offrir l'emploi du kirsch fabriqué arbitrairement avec de l'alcool et de l'eau de laurier-cerise pure ou associée à l'eau de marasque. On sait, en effet, depuis la publication du remarquable et consciencieux rapport fait à la Société de pharmacie de Paris par M. Marais, sur les eaux distillées, qu'en opérant de la même manière sur des feuilles de laurier-cerise recueillies dans la même localité ou dans des localités différentes, on peut obtenir des produits dans lesquels les proportions d'acide cyanhydrique sont très-variables et se trouvent comprises entre 92 et 176 milligrammes pour 100 grammes.

M. Marais a constaté, en outre, que dans les eaux de laurier-cerise du commerce, soit fraude, soit préparation défectueuse, la proportion d'acide cyanhydrique peut s'abaisser à 50 milligrammes et même à des chiffres beaucoup plus faibles encore.

Il résulte de mes expériences que le kirsch qui m'a été fourni par M. Méro comme représentant le kirsch à l'eau de laurier-cerise répandu dans le commerce, contenait 22 milligrammes d'acide cyanhydrique sur 100 grammes. Or, ce kirsch étant un mélange de parties égales d'alcool à 33° et d'eau de laurier-cerise, il est évident que l'eau de laurier-cerise employée à sa préparation ne contenait pas plus de 44 milligrammes d'acide pour 100 grammes; cependant, malgré cette circonstance, le produit contenait deux fois plus d'acide que le kirsch de M. Boussingault, trois fois plus que celui de Fougerolles et quatre fois plus que le kirsch ordinaire du commerce. Mais, si au lieu d'eau de laurier-cerise à 44 milligrammes pour 100 grammes on avait employé une eau chargée de 176 milligrammes d'acide, on aurait obtenu une liqueur contenant, pour 100 grammes, 88 milligrammes, et pour 1 litre, 88 centigrammes environ d'acide cyanhydrique pur, c'est-à-dire douze fois autant que le kirsch de Fougerolles. D'après ces considérations, n'y a-t-il pas lieu d'être effrayé des conséquences terribles que peut avoir la fabrication et la vente de ce kirsch à l'eau de laurier-cerise, de les regarder comme la fraude la plus dangereuse qui puisse se produire dans le commerce des liqueurs de

table, et de savoir gré à M. Méro et à ses honorables collègues de l'avoir signalée à la vigilance de l'autorité?

Heureusement cette fraude peut être facilement reconnue. Le kirsch à l'eau de laurier-cerise se distingue du kirsch normal par la saveur et l'odeur caractéristique de l'eau de laurier-cerise, qui rappelle celle des amandes amères, et un palais un peu exercé distinguera toujours sans hésitation cette liqueur du véritable kirsch. D'ailleurs, au moyen de l'ammoniaque et d'une dissolution titrée de sulfate de cuivre employées d'après l'excellent procédé de M. Buignet, il est facile de doser l'acide cyanhydrique dans le kirsch falsifié et de reconnaître si sa proportion dépasse celle de 10 milligrammes pour 100 grammes, qui me paraît devoir être la limite extrême de cet acide dans le véritable kirsch de la meilleure qualité.

En résumé, considérant les faits consignés dans ce rapport et les conséquences qui en découlent, je crois devoir formuler les conclusions suivantes :

1° L'eau de laurier-cerise étant non-seulement un médicament, mais un des médicaments compris dans la liste des substances vénéneuses annexée au décret du 9 juillet 1850, la préparation et la vente de ce produit sont interdites aux distillateurs et aux liquoristes comme à tous autres que les pharmaciens légalement reçus ;

2° La fabrication et la vente sous le nom de kirsch d'une liqueur préparée soit avec de l'eau de laurier-cerise, l'eau de marasque et l'alcool, soit avec l'eau de laurier-cerise seule et l'alcool, constituent une fraude extrêmement dangereuse pour la santé publique et qui réclame la surveillance la plus active de la part de l'autorité compétente.

Mémoire sur la poudre-coton (pyroxyle) au sujet des nouveaux procédés de M. le général autrichien LENK.

Par MM. PELOUZE et MAUREY.

Suivant le général Lenk, la méthode employée à la poudrerie du Bouchet, dans laquelle l'immersion s'effectue à raison de 200 grammes de coton pour 2 litres de mélange d'acide azo-

tique et d'acide sulfurique, ne donnerait pas un produit identique à celui qu'on obtient en opérant avec une proportion de mélange beaucoup plus considérable et un appareil particulier. Cet appareil est une auge rectangulaire divisée dans sa longueur en trois compartiments et maintenue à la température d'un courant d'eau qui circule entre de doubles parois. On trempe 100 grammes de coton dans 30 kilogrammes d'acide, on l'y agite, et dès qu'il paraît complétement imbibé, on le retire pour le mettre sur un petit égouttoir disposé convenablement au-dessus du bain, et on lui fait subir une pression réglée de manière à y laisser toujours le même poids d'acides. On enlève ensuite le coton de l'égouttoir pour le mettre dans le troisième compartiment, puis on le dépose dans des vases où il séjourne quarante-huit heures, et on le verse dans une essoreuse dont la rotation expulse en quelques minutes les trois quarts des acides non combinés. Pour enlever le restant des acides, on lave le coton en l'agitant dans de l'eau courante et en l'y laissant immergé pendant six semaines. Au bout de ce temps, le coton est arrosé une seconde fois, puis lessivé dans une dissolution bouillante de carbonate de potasse à 2 degrés Baumé. On le repasse dans de l'eau pure et enfin, après un troisième et dernier essorrage, le coton est séché à l'air, lorsque le temps est favorable, ou dans une étuve dont la température ne dépasse pas 20 degrés.

Au Bouchet, les mêmes opérations s'effectuaient dans le même ordre, mais avec quelques différences dans la proportion du coton et des acides, dans la durée de l'immersion, dans celle du lavage à l'eau courante, dans les machines exprimant les acides et dans la manière de neutraliser les dernières traces d'acides.

Le général Lenk a introduit dans la fabrication du pyroxyle autrichien une modification particulière qui consiste à disposer le pyroxyle dans une espèce d'essoreuse où débouche un tuyau qui verse dessus de la dissolution de verre à 12 degrés Baumé. On sèche le pyroxyle imprégné de cette manière et on l'abandonne à l'air pendant un laps de temps suffisant pour que l'acide carbonique de l'atmosphère se combine avec la soude du verre, ce qui détermine la précipitation d'un silicate insoluble.

Ce silicate reste comme une sorte de gaîne adhérente aux fibres du coton, auxquelles il ajoute environ 2 p. 100 du poids du pyroxyle. Le silicate retarde le développement des gaz et élimine les traces d'acide que le coton pourrait retenir encore. Mais cette modification ne paraît pas avoir, d'après les expériences de MM. Pelouze et Maurey, l'importance que lui attribue le général Lenk.

Suivant une analyse faite par MM. Redtenbacher, Schrotter et Schneider, le pyroxyle allemand aurait pour formule

$$C^{12}H^{7}O^{7}, 3AzO^{5}.$$

100 parties de coton devraient donc produire 183 de pyroxyle. Cependant, dans plus de cent expériences faites par les auteurs, ils ne sont jamais parvenus à un rendement supérieur à 178.

D'après cette analyse, le pyroxyle peut être considéré comme de la cellulose, dans laquelle trois équivalents d'eau sont remplacés par trois équivalents d'acide azotique; ce serait une trinitrocellulose. Les chimistes allemands ont émis l'opinion que le pyroxyle préparé avec des proportions d'acide moindres, comme au Bouchet, pourrait présenter une composition différente. Mais MM. Pelouze et Maurey ont reconnu l'identité au point de vue chimique des pyroxyles allemands et français. Ils adoptent la formule

$$C^{24}H^{18}O^{18}\ 5AzO^{5}$$

qui ne diffère de la formule établie par M. Pelouze en 1847, que par un équivalent d'eau. Tous les pyroxyles analysés ont présenté la même composition.

Le général Lenk affirme que le pyroxyle fabriqué par son procédé fait explosion à la température de 136 degrés et résiste à toute température inférieure. C'est un point important que les auteurs ont discuté et qui a fait l'objet de nombreuses expériences. Le pyroxyle se décompose de plusieurs manières différentes que l'on ne peut reproduire à volonté. Ainsi, ils ont constaté qu'à 100 degrés il détone quelquefois violemment, ou il se décompose sans détonation en laissant un résidu jaune, amorphe, inexplosible. D'autres expériences faites à la température de 90 degrés, puis de 80 degrés, ont donné exactement

les mêmes résultats, seulement les phénomènes de décomposition n'apparaissent qu'après plusieurs heures. A 60 degrés et même à 55 degrés le pyroxyle est décomposé. Au bout de quelques jours on voit les matras d'essai se remplir d'épaisses vapeurs rutilantes, et l'on obtient un résidu pulvérulent, non azoté. MM. Pelouze et Maurey signalent même un cas de détonation à 47 degrés seulement. Le pyroxyle qui s'est ainsi décomposé provenait d'un échantillon préparé par le procédé Lenk. Ces expériences démontrent d'une manière irrécusable que, contrairement à l'assertion du général Lenk, son pyroxyle ne résiste pas mieux que celui du Bouchet à l'action de la chaleur. Le pyroxyle autrichien silicatisé s'est comporté de la même manière que les autres.

Le pyroxyle se décompose-t-il à la température ordinaire? Est-il susceptible de détoner spontanément? Plusieurs chimistes ont cité des exemples de décomposition du pyroxyle à la température ordinaire. MM. Pelouze et Maurey ont opéré sur vingt-huit échantillons; seize ont subi des altérations diverses, bien qu'on les eût lavés à l'eau alcaline. Ils ont pris au hasard l'un des échantillons altérés pour en faire l'examen, et ils ont constaté qu'il avait laissé un résidu représentant 79 p. 100 de couleur jaune foncée, d'une acidité notable, mais sans acide sulfurique. La dissolution bouillante répandait une odeur franche de vinaigre et, chose remarquable, elle dégageait de l'ammoniaque, sous l'action de la potasse. Il n'est donc pas nécessaire de supposer de mauvais lavages pour expliquer les inflammations de pyroxyle. L'emmagasinement de grandes quantités de pyroxyle présente par conséquent des chances terribles d'explosion.

Le pyroxyle le mieux lavé devient acide par une longue exposition au soleil. Dans l'obscurité même cette altération se produit infailliblement à la longue.

MM. Pelouze et Maurey ont fait connaître les expériences qu'ils ont exécutées au fusil-pendule pour comparer sous le rapport balistique les pyroxyles Lenk et ceux du Bouchet. Il résulte de ces épreuves que ces pyroxyles jouissent de la même force balistique; mais, outre les inconvénients si graves qu'on vient de signaler, l'effet brisant que le pyroxyle exerce contre

les parois des armes a empêché jusqu'à présent en France la substitution de ce produit à la poudre. La propriété brisante qui a fait rejeter le pyroxyle par l'artillerie française paraît appartenir avec le même degré d'énergie au pyroxyle autrichien.

P.

Note sur la découverte de l'oxygène,

Lue à l'Académie des sciences, dans sa séance du 17 octobre 1864.

Par M. P. A. Cap.

« L'étude du passé est le guide le plus sûr de l'avenir. »

(J. Bertrand.)

Vers la fin du dernier siècle, plusieurs nations se disputèrent la gloire de la découverte de l'oxygène : gloire immense, en effet, car c'est là le fait capital, le trait le plus saillant de l'histoire de la science moderne, la vaste généralité qui vint élucider tout ce qui, jusque-là, avait été obscur ou contradictoire, et expliquer de la manière la plus simple et la plus naturelle les principaux phénomènes de la physique et de la chimie.

Or bien des doutes existent encore à ce sujet. Quatre savants ont concouru séparément, mais presque à la même date, à ce grand événement scientifique : Bayen, Priestley, Scheele et Lavoisier. Deux de ces éminents chimistes sont nos compatriotes, un troisième est Suédois et le quatrième est Anglais. On conçoit que l'importance d'un tel fait puisse élever la priorité de sa découverte à la hauteur d'une question de gloire nationale ; on comprend aussi tout l'intérêt que l'histoire de la science doit attacher à préciser les circonstances qui en ont préparé et déterminé l'explosion.

C'est sur ce point que je viens appeler un moment l'attention de l'Académie. J'espère établir que la France peut revendiquer la meilleure part de cette gloire ; j'essayerai de prouver, à l'aide des faits et de leurs dates, que si la théorie qui se fonde sur la

démonstration de l'oxygène appartient sans conteste à notre Lavoisier, les physiciens et les chimistes français ont, à diverses époques, contribué largement au développement des faits et des idées qui se rapportent à cette découverte. Je rappellerai surtout que la première expérience positive, incontestable, relative à l'existence de ce gaz, fut pratiquée par Pierre Bayen, savant modeste qui fut membre de l'Institut, chimiste tellement oublié aujourd'hui que, parmi les historiens les plus récents de la science, il en est plusieurs qui n'ont pas même prononcé son nom.

Dès le commencement du XVIIIe siècle, les physiciens et les chimistes dirigèrent leurs recherches sur un sujet qui, dans le siècle précédent, avait beaucoup occupé Van Helmont, Robert Boyle, John Mayow et le célèbre Hales. Il s'agissait de l'étude de l'air et des émanations invisibles qui se dégageaient, soit dans certains phénomènes de la nature, soit dans les opérations des laboratoires: sujet nouveau, fécond, et sur lequel on ne possédait encore que des données vagues et fort incomplètes. En Angleterre, en Hollande, en Allemagne, ces questions passionnaient les hommes de science, tandis que les chimistes français ne semblaient point jusque-là disposés à y prendre une part très-active. Au début du même siècle, un médecin d'Édimbourg, Joseph Black, et un savant chirurgien irlandais, Mac Bride, ayant donné un nouvel élan à ce genre de recherches, un chimiste français, Venel, en fit à son tour le sujet de sérieuses études. Venel reprit et développa les expériences de Black sur le fluide que celui-ci avait appelé *air fixe* ou plutôt *fixé* (*fixed air*), que l'action du feu ou celle des réactifs dégageait de la combustion du charbon, des terres alcalines traitées par les acides, de la chaux vive, des fermentations, de certains corps dans lesquels il semblait s'être fixé ou concentré et dont il s'échappait sous la forme d'un fluide gazeux.

A ce moment, Venel et Bayen, tous deux élèves de Rouelle, furent chargés par le gouvernement de faire l'analyse des eaux minérales de la France. Les deux jeunes gens se mirent à l'œuvre et publièrent ensemble leurs premiers travaux; mais Venel ayant été obligé de se livrer à d'autres recherches, Bayen résolut de se vouer seul à la continuation de cette œuvre. En 1765, après la

campagne de Minorque, où il avait rempli les fonctions de pharmacien en chef, il s'appliqua à l'examen des *eaux de Bagnères-de-Luchon*. Il y procéda avec tout le soin dont il était capable et prépara de longue main un travail complet, conçu d'après un plan tout nouveau. Cet ouvrage, qu'il publia en 1766, fut pour lui l'occasion de plusieurs remarques d'un haut intérêt, mais surtout d'une découverte dont la portée scientifique était considérable, car elle est la première origine de tous les travaux sur lesquels repose le système de la chimie de nos jours.

En cherchant à constater dans les eaux de Luchon la présence du soufre, Bayen eut l'idée de se servir, comme réactif, de ce qu'on appelait alors les *chaux* ou *précipités de mercure*, afin d'obtenir un produit dans lequel il espérait trouver les éléments du cinabre. Sa prévision se réalisa : il recueillit un précipité qui, lavé et sublimé, lui fournit un sulfure de mercure magnifique, accompagné de quelques globules de mercure révivifié. Frappé de ce résultat, il se réserva dès lors de reprendre cette expérience, ainsi que l'étude des précipités mercuriels, afin d'en déterminer la nature et les propriétés (*Opuscules chimiques*, t. I, p. 305).

Ce sujet ne tarda pas en effet à devenir l'objet particulier de ses recherches. Il y consacra plusieurs années, car ce n'est qu'en 1774 qu'il publia successivement les quatre mémoires qui s'y rapportent. Le premier parut dans le numéro de février du *Journal de physique*, 1774, « ce qui, selon Fourcroy, ferait remonter ses expériences tout au moins à quelques années avant cette date (1). » L'auteur y annonçait la propriété fulminante des précipités mercuriels mêlés à un peu de soufre, mais il y signalait un fait bien plus grave, à savoir : la réduction des chaux métalliques par la simple chaleur, *sans addition de charbon*, avec dégagement d'un *fluide élastique* qu'il recueillit par l'appareil de Hales, qu'il mesura et dont il trouva le poids supérieur à celui de l'air atmosphérique. Malheureusement il n'alla pas plus loin, et, croyant n'avoir affaire qu'à de l'air fixe (acide carbonique), il négligea d'étudier ses autres caractères.

---

(1) Art. *Chimie, Encyclopédie méthodique*, t. III, p. 455 (an IV).

Lavoisier dut être vivement frappé d'un pareil résultat, qui se rapportait complétement aux idées qu'il avait déjà conçues et émises en 1772, dans un écrit cacheté déposé au secrétariat de l'Académie. Il est singulier qu'il n'ait pas fait mention de la découverte de Bayen dans son premier mémoire sur l'augmentation du poids des substances métalliques par la calcination, mémoire qui parut au mois de novembre de la même année (1774), ni même dans aucune des lectures qui servirent à développer sa nouvelle théorie. Il est vrai que tous ces écrits avaient été précédés par la note cachetée du 1er novembre 1772; mais cette note n'annonçait que ces deux faits très-importants, savoir : 1° l'augmentation du poids du soufre et du phosphore par la combustion, résultat que l'auteur attribuait à la fixation d'une prodigieuse quantité d'air; 2° la persuasion où il était que l'augmentation du poids des métaux était due à la même cause, comme il s'en était assuré en réduisant de la litharge, par sa calcination avec du charbon, en vaisseaux clos (1).

Priestley était à cette époque chapelain de lord Shelburne, marquis de Lansdown, amateur zélé et éclairé des sciences physiques. Priestley, déjà membre de la Société royale de Londres, quoique fort jeune, avait publié en 1772, ses premières *Observations sur différentes espèces d'air*. Il avait découvert *l'azote*, annoncé d'importantes expériences sur l'air fixe, l'air nitreux et divers autres gaz; mais, exclusivement imbu de la doctrine stahlienne, les conséquences de ses propres découvertes devaient lui échapper et, en effet, lui échappèrent toujours. En 1744, il accompagna en France lord Shelburne et « il assistait à une séance de l'Académie des sciences, au moment où s'y livrait une discussion animée entre Cadet et Baumé sur les propriétés de l'oxyde rouge de mercure : « discussion, ajoute M. Dumas, qui ne fut pas sans influence sur la découverte du gaz oxygène. »

Priestley était également présent à la séance dans laquelle Lavoisier lut son premier mémoire sur la calcination de l'étain

(1) Il n'est pas moins étonnant que, dans la première partie de ses *Opuscules physiques et chimiques* (1777), Lavoisier n'ait pas prononcé le nom de Bayen parmi ceux des chimistes qui s'étaient occupés du même sujet, tandis qu'il parle fort en détail des travaux de Scheele et de Priestley.

dans des vaisseaux fermés (novembre 1774). Priestley dit lui-même que, « se trouvant à Paris, et se disposant à répéter ces « expériences à son retour à Londres, il parla de ses recherches « à Lavoisier, à Leroy, à plusieurs autres chimistes, et qu'il alla « demander à Cadet une once de *précipité per se*, pour être sûr « de son point de départ. »

Dès l'année 1772, comme nous l'avons dit, Priestley, en examinant les produits de la combustion du charbon, avait remarqué qu'après l'absorption de l'air fixe (acide carbonique) par l'eau, il restait un résidu gazeux qui éteignait la flamme et tuait les animaux. C'était l'*azote*, qu'il appela *air phlogistiqué;* mais cette découverte resta stérile entre ses mains, parce qu'il s'obstina à l'expliquer par une intervention du phlogistique. Il en fut de même lorsque, après avoir substitué les métaux au charbon dans la combustion en vaisseaux clos, et constaté la diminution du volume de l'air dans cette opération, il chercha l'explication du phénomène dans les principes de la même doctrine. Lavoisier, lui, ne fit pas le premier toutes ces expériences, mais après qu'il les eut répétées, étendues et perfectionnées, il en tira tout un système, par la seule puissance de son esprit généralisateur. Ainsi, chose remarquable, au moment où Priestley signalait et démontrait l'existence de l'oxygène, Lavoisier, qui n'avait fait en quelque sorte que le pressentir, en avait déjà calculé les principales conséquences, tandis que Priestley niait encore ces conséquences après l'avoir réellement découvert. Du reste, il était si loin d'être satisfait lui-même de ses explications théoriques, qu'à l'occasion de sa découverte de l'air du nitre, il disait : « Tous ces faits me paraissent fort extraordinaires et importants, et, dans des mains habiles, ils pourront *conduire* à « des découvertes considérables (1). »

C'est le 1er août 1774 que Priestley essaya pour la première fois de tirer de l'air du mercure précipité *per se*, au moyen d'une forte lentille. « Le hasard, dit-il, fit qu'ayant près de moi une chandelle allumée, je la plongeai dans le gaz, et je fus sur-

(1) « This series of facts, relating to air extracted, seems very extraordinary « and important, and, in able hands, may lead to considerable discoveries. » (*Observations on different kinds of air*, p. 84).

pris, plus que je ne puis le dire, de voir qu'elle y brûlait avec une intensité remarquable. » Il répéta plus tard la même expérience avec l'air obtenu du précipité rouge et il eut le même résultat. C'était bien l'*oxygène;* mais il le confondit encore avec l'air du nitre ou le protoxyde d'azote qu'il avait recueilli l'année précédente, et dont il avait négligé d'examiner l'influence sur la combustion et la respiration. Il ne l'avait donc encore ni reconnu ni défini, et il avoue qu'il resta jusqu'au 8 mars 1775 dans l'ignorance réelle de la nature de ce gaz. C'est alors seulement qu'il constata, au moyen d'une souris, qu'il était très-propre, meilleur peut-être que l'air atmosphérique, à entretenir la respiration. Il reconnut aussi qu'il était un peu plus lourd que l'air commun, attendu que le gaz restant était un peu plus léger; enfin il annonça que l'air inflammable formait un mélange détonant avec le gaz qu'il appelait *air déphlogistiqué*. Mais déjà Lavoisier, poursuivant les conséquences de ses propres recherches, complétait la démonstration rigoureuse de tous ces faits, et annonçait solennellement les rapports d'identité qui existent entre la combustion, la respiration animale et la calcination des métaux.

Voyons maintenant quelle part l'illustre Scheele prit à cette découverte et l'époque probable où le chimiste de Kœping dut reconnaître ce gaz.

Scheele déclare, dans la préface de son *Traité de l'air et du feu*, publié en 1777, « que la plus grande partie en était achevée « quand les belles expériences de M. Priestley lui tombèrent « sous les yeux, » et Bergmann, dans l'avant-propos du même traité, affirme que cet ouvrage était terminé depuis près de deux ans. Il ajoute que M. Priestley, sans avoir eu connaissance du travail de Scheele, avait décrit avant lui différentes nouvelles propriétés de l'air, mais que celui-ci les a confirmées d'une autre manière et reproduites dans un autre ordre. » Bergmann et Scheele ne cherchent donc ni l'un ni l'autre à dissimuler que c'est à Priestley qu'appartient la priorité relative de la découverte, bien qu'il soit très-probable que Scheele l'ait faite « presqu'en même temps (1). » Scheele, en effet, découvrit évidem-

(1) Dumas, *Philosophie chimique*, p. 94.

ment l'oxygène le jour où il fit agir l'huile de vitriol sur la *magnésie noire*, ainsi qu'il l'annonce si clairement dans son mémoire sur le *manganèse*, publié en 1774. Mais, comme le dit M. Dumas, « il le réserva en raison de son importance, pour « le soumettre à une étude particulière dans son *Traité de l'air « et du feu.* »

C'est effectivevent dans cet ouvrage qu'il constata que l'air commun est composé de deux principes : *l'air du feu* (oxygène) et *l'air vicié ou corrompu* (azote). Il montra que la combustion absorbe le premier et que la chaleur suffit pour le dégager des chaux métalliques. Il l'obtint de l'action de l'acide nitreux sur la magnésie blanche, puis du nitre et du nitrate mercuriel par la distillation, du nitrate d'argent par l'alcali du tartre (carbonate de potasse). Il analysa l'air par la combustion du phosphore à froid et à chaud, par celle d'une bougie allumée, par les charbons incandescents, par le soufre; en un mot, sa sagacité active multiplia à l'infini les moyens de mettre en évidence le nouveau gaz ainsi que ses propriétés.

Quant à Lavoisier, témoin attentif et judicieux des faits nouveaux qui se produisaient de toutes parts, mais frappé de ce qu'il y avait d'incomplet et d'erroné dans les interprétations dont les accompagnaient les expérimentateurs; déjà fixé lui-même sur les principes qu'il voulait substituer à une doctrine généralement reconnue insuffisante, il répétait toutes les expériences, les critiquait ou les confirmait par ses propres recherches, et en soumettait incessamment les corollaires à l'appréciation du monde savant par l'intermédiaire de l'Académie. Il ne s'agissait déjà plus pour lui de la découverte d'un nouveau gaz, d'un élément de plus à ajouter aux conquêtes de la chimie pneumatique : il voulait, en le généralisant, trouver dans ce fait les bases d'une théorie destinée à renouveler tout l'ensemble des connaissances chimiques. Voilà ce que fit Lavoisier, ouvrant ainsi une nouvelle et immense carrière aux progrès désormais illimités de la science, des arts et de l'industrie.

On doit donc reconnaître que si nos chimistes sont entrés tardivement dans la voie de la chimie pneumatique, ils s'y sont avancés d'une manière si rapide qu'ils ont bientôt atteint et surpassé les nations qui les y avaient précédés. Parmi ceux de nos

physiciens et chimistes qui ont le plus contribué aux développements de cette branche de la science, nous pouvons en effet signaler : *Jean Rey* qui, au XVIe siècle, trouva le premier dans la fixation de l'air la véritable cause de l'augmentation de poids qu'acquéraient les métaux par la calcination; *Moitrel d'Elément*, qui, en 1719, inventa et enseigna les moyens de recueillir les fluides aériformes, de les mesurer, de les transvaser et de les rendre en quelque sorte visibles; *Venel*, qui montra, vers 1750, que *l'air fixe* (acide carbonique) diffère de l'air ordinaire, qui en indiqua les diverses sources, ainsi que les propriétés et les emplois; *Tillet*, qui présenta à l'Académie, en 1763, c'est-à-dire dix ans avant Priestley, un mémoire sur la cause de l'augmentation de poids du plomb réduit en litharge. Enfin, parmi les quatre chimistes qui ont des droits certains à la découverte de l'oxygène, il en est deux qui appartiennent à la France : *Bayen*, qui le premier tint ce gaz dans ses mains, qui le mesura et en apprécia le poids relatif, et *Lavoisier*, qui, après l'avoir pressenti par la force de son génie, en devina la portée générale, en étudia les caractères, les applications, et, par des efforts infatigables, en déduisit la vaste théorie sur laquelle s'appuya depuis lors tout le système de la science renouvelée.

On a dit qu'une idée nouvelle était toujours fille de cent idées anciennes; on pourrait ajouter qu'à un moment donné, le fruit de la science, parvenu à sa maturité, semble parfois se détacher de lui-même, sans laisser connaître la main qui l'aurait cueilli. C'est ce qui est arrivé à l'oxygène, comme au phosphore, découvert en même temps par Brand et par Kunckel, comme au chloroforme, signalé la même année par Soubeiran et par Liebig (1), comme à tant d'autres découvertes qui ont éclaté presque à la fois sur plusieurs points. De 1770 à 1775, tous les physiciens et les chimistes avaient les yeux fixés sur les mêmes phénomènes : sur la combustion, la calcination des métaux, la composition de l'air, la production des gaz; questions dont chacun comprenait instinctivement la haute importance, et sur lesquelles s'exerçaient les efforts de tous les expérimentateurs. Les temps étaient

(1) Les mémoires de ces deux savants parurent dans le même numéro des *Annales de chimie* (octobre 1831).

donc venus. Il n'est pas jusqu'aux faiblesses de l'humaine nature qui ne concourussent en même temps, et à leur manière, à hâter cette solution tant recherchée, soit par une controverse active, soit par des objections spécieuses, soit par une opposition opiniâtre et systématique. C'est du milieu de tous ces nuages, c'est du choc de tous ces éléments contradictoires que devait surgir cette œuvre grandiose, l'une de nos gloires scientifiques : la réforme de la chimie, l'abandon de la doctrine stahlienne, la nouvelle nomenclature, mais surtout l'admirable théorie sortie tout entière du cerveau de Lavoisier, comme un éclair du génie, apportant à la fois la lumière et la vérité.

Nous n'irons pas plus loin. Une voix éloquente, qui déjà plus d'une fois a payé dignement son tribut à cette illustre mémoire, s'est réservé l'honneur d'acquitter envers elle la dette de la France tout entière. Ce savant, que vous avez tous nommé, ne faillira point à cette noble et heureuse tâche d'avoir à glorifier l'un des hommes dont la science et notre patrie ont le plus à s'enorgueillir.

Nous devons répondre ici à certaines interprétations auxquelles a donné lieu la note précédente. En étudiant avec scrupule la vie de Bayen, nous avons été frappé du peu de retentissement qu'ont obtenu les travaux de ce savant : silence qui n'est pas seulement dû à la modestie de leur auteur. Si quelques-uns de ses contemporains ont gardé à son égard un mutisme volontaire, d'autres lui ont rendu une justice éclatante et méritée. Toutefois, nous le reconnaissons, Bayen n'a point *découvert*, à proprement parler, l'oxygène, mais il l'a *obtenu* le premier, pendant la réduction des chaux métalliques; le premier il a réduit les précipités mercuriels, sans l'intervention du charbon, il a signalé, dans la composition des acides, la présence du principe aérien qui intervient dans la calcination des métaux. Ces expériences dont, au témoignage de Fourcroy (1), il s'occupait depuis 1772, et dont il avait conçu les

(1) « Les expériences qu'il rapporte sont, en effet, entièrement contradic-

« premières idées six ans avant cette dernière époque, » ces expériences forment incontestablement les premiers coups portés à la doctrine du phlogistique. Elles datent du mois d'avril 1774 (*Journal de physique*, p. 278). Voilà toute la priorité que nous revendiquons en faveur de Bayen. Cette revendication ne nous semble nullement de nature à soulever « des rivalités jalouses ni à réveiller des susceptibilités nationales. » Elle n'a d'autre objet que de fournir des matériaux à l'histoire consciencieuse de la science, de signaler l'ingratitude trop ordinaire des contemporains ou des rivaux, et d'appeler sur les savants oubliés ou méconnus *le respect et la reconnaissance auxquels ils ont de justes droits*.

« toires avec l'existence du phlogistique, *et comme il s'en occupoit depuis* « 1772, *et quil en avoit même conçu les premières idées six ans avant cette* « *dernière époque*, en s'occupant des moyens de démontrer par les dissolu- « tions métalliques la présence du soufre dans plusieurs eaux des Pyrénées, « il est évident que c'est à lui qu'il faut faire remonter les premières atta- « ques faites à la doctrine du phlogistique, et en même temps la première « proposition de la doctrine pneumatique. Car Bayen a recueilli avec soin « l'air dégagé des chaux de mercure pendant leur réduction, il en a mesuré « la quantité, estimé le poids; il a fait voir qu'en se calcinant, les métaux « enlevoient de l'air à l'atmosphère ou aux acides; que ce n'étoit donc point « par la perte d'un principe, comme le prétendoient les stahliens, mais par « une réelle acquisition d'un véritable principe aérien que la calcination « avoit lieu. Il a entrevu que le même principe de l'air qui calcinoit les « métaux étoit contenu dans les acides, et surtout dans ceux du nitre et du « soufre... Les expériences qui l'ont conduit à ces idées l'ont placé à la tête « des chimistes antiphlogisticiens, car il a manifestement à cet égard l'anté- « riorité sur Lavoisier, dont il trouva d'ailleurs les premiers travaux, qui « parurent à cette époque, très-ingénieux et dignes de la plus grande atten- « tion de la part des chimistes.» (Fourcroy, *Encyclopédie méthodique*, article *Chimie*, t. III, p. 455.)

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches chimiques sur l'asparagine extraite du stigmaphyllon jatrophæfolium.

Par MM. S. DE LUCA et J. UBALDINI.

M. Savi, directeur du jardin botanique de Pise, ayant mis à notre disposition en janvier 1862 une production souterraine du *stigmaphyllon jatrophæfolium*, nous nous sommes empressés de l'examiner et d'y chercher quelque principe particulier. La plante est indigène du Brésil et, dans le jardin botanique de Pise, elle perd pendant l'hiver tout son feuillage; mais la partie charnue souterraine se conserve et grossit de plus en plus tous les ans. Du 15 avril au 15 novembre, elle est en pleine végétation à l'air libre, en produisant un feuillage touffu, des fleurs d'une belle couleur jaune d'or et des fruits semblables à ceux de l'érable.

La production radicellaire sur laquelle nous avons opéré pesait un peu plus de 12 kilogrammes; elle avait la forme d'une poire avec une longueur de 43 centimètres sur un diamètre maximum de 27 centimètres. Cette production était la plus développée comparativement aux autres qui formaient avec elle les racines de la plante, à laquelle elles étaient attachées par un prolongement charnu de 3 centimètres environ de diamètre.

La chair de cette production était blanche, homogène, contenant dans ses cellules de la lymphe limpide et incolore, dans laquelle le microscope ne découvrait aucun indice révélant l'existence de la fécule.

Les plus petites productions de même nature abandonnées à elles-mêmes dans un endroit frais, se sont putréfiées après un certain temps, et elles diffèrent par conséquent des pommes de terre et des ignames qui, dans les mêmes conditions, se conservent parfaitement.

Nous avons, opérant sur une partie de la grosse racine, exprimé le jus, qui à l'air se décolore légèrement en jaune rougeâtre, et qui réduit facilement le tartrate de cuivre et de potasse. Ce jus laisse sur le filtre un résidu de couleur rougeâtre, mais qui ne se colore nullement en bleu par l'iode, même après l'avoir fait bouillir avec une petite quantité d'eau. La presque totalité du jus, évaporée à consistance sirupeuse, fut reprise ensuite par l'eau et traitée par l'acétate de plomb; puis on a décomposé par l'hydrogène sulfuré le précipité obtenu et le sel plombique resté dans la solution. Le liquide provenant de ce traitement, évaporé à sec, a été repris par l'alcool froid et bouillant. La dissolution alcoolique, par refroidissement d'abord et par évaporation ensuite, a déposé une matière cristalline à peine colorée qu'on a purifiée par de nouvelles cristallisations.

Nous avons étudié avec soin cette matière cristallisée et nous l'avons trouvée identique avec l'asparagine. En effet les cristaux qu'elle produit sont d'une limpidité parfaite et ne s'altèrent pas à l'air; ils ont un goût à peine sensible, n'ont aucune odeur et sont fragiles et doués d'une certaine dureté; leur forme cristalline est identique à celle qu'ont les cristaux de l'asparagine obtenue des vesces et des asperges.

Cette même matière cristalline se dissout en petite quantité dans l'eau froide, mais l'eau bouillante la dissout avec facilité. L'éther et les huiles essentielles, comme aussi l'alcool anhydre à froid, ne la dissolvent pas; mais l'alcool ordinaire la dissout à la température de l'ébullition. Elle est une fois et demie plus lourde que l'eau, et sa densité déterminée à la température de 18 degrés est de 1,505. Par l'action de la chaleur, elle perd son eau de cristallisation; enfin, sa solution aqueuse présente une légère réaction acide. Lorsqu'on verse une solution aqueuse de cette même matière faite à chaud, dans une autre solution d'acétate de cuivre faite à froid, à volumes égaux, on obtient un liquide coloré en bleu et un précipité qui, lorsqu'on l'a fait bouillir dans l'eau où il se dissout, et qu'on a filtré la solution à chaud, se dépose par le refroidissement en cristaux d'un beau bleu. Ces cristaux, desséchés dans le vide en présence de l'acide sulfurique concentré, ont fourni 24,5 pour 100 d'oxyde de cuivre

ce qui conduit à la formule $C^8 H^7 Az^2 O^6$, Cu O de l'asparaginate de cuivre. Les analyses organiques élémentaires de la matière cristallisée conduisent à la formule de l'asparagine.

Par sa forme cristalline et sa composition, par sa densité et ses propriétés physiques et chimiques, la matière obtenue du *stigmaphyllon jatrophæfolium* semble identique avec l'asparagine qu'on extrait des vesces et des asperges. Par conséquent l'asparagine obtenue pour la première fois par Vauquelin et Robiquet, en 1825, se rencontre en abondance dans les productions tuberculeuses du *stigmaphyllon jatrophæfolium*, c'est-à-dire d'une malpighiacée qui fait partie d'une famille bien différente de celles auxquelles appartiennent toutes les autres plantes qui ont fourni jusqu'à ce jour de l'asparagine ; et probablement, en la recherchant, on la trouverait dans presque toutes les plantes, à une certaine époque de la végétation.

Action chimique de la lumière sur quelques principes immédiats des végétaux.

Note de M. F. V. Jodin, présentée par M. Pasteur.

1. La production de la matière verte des plantes se lie intimement à la fonction la plus caractéristique de la vie végétale : la décomposition de CO^2 sous l'influence de la lumière solaire. En dirigeant mes recherches sur cette intéressante question, il y a plus d'un an, j'ai pensé qu'on pourrait y rattacher, à titre de travaux préparatoires, une étude de l'action chimique de la lumière sur les principes immédiats d'origine végétale, isolés de l'organisme où ils se sont produits.

2. Parmi ces principes sont les huiles essentielles. Les travaux de de Saussure nous ont appris qu'entre autres l'essence de lavande rectifiée pouvait absorber 119 volumes d'oxygène en quatre ans en produisant 22 volumes de CO^2, et que la lumière paraissait activer singulièrement cette absorption. J'ai voulu voir si cette même essence conserverait ces propriétés après avoir été dissoute dans de l'alcool.

3. 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique, contenant seulement $0^{gr},44$ d'essence de lavande, absorbèrent en quarante

jours, à la lumière solaire, plus de 7 centimètres cubes d'oxygène en produisant seulement 0^{cc},1 ou 0^{cc},2 de CO^2.

Un égal volume de cette solution, resté dans l'obscurité, n'absorba dans le même temps que 1^{cc},3 d'oxygène.

4. L'essence de térébenthine possède des propriétés analogues, mais beaucoup moins actives.

5. La résine de gaïac est aussi, comme on sait, impressionnée par la lumière. Cette action est surtout remarquable par la spécificité de certains rayons qui la provoquent. Du papier imprégné de cette résine verdit sous l'influence des rayons bleus et jaunit sous l'influence des rayons jaunes. Si du papier qui a verdi par l'impression des rayons bleus vient à être exposé aux rayons jaunes, on voit la teinte verte s'altérer et passer au jaune, comme si le papier avait été conservé dans l'obscurité depuis sa préparation, sans avoir passé auparavant par les rayons bleus.

A la lumière blanche, le papier prend également une teinte verdâtre très-prononcée. Cette coloration ne paraît être accompagnée que d'une absorption d'oxygène nulle ou insignifiante.

6. J'ai étudié aussi particulièrement le tannin.

Une solution alcoolique de tannin peut se conserver presque indéfiniment dans l'obscurité, au contact de l'air, sans absorber d'oxygène. J'ai observé ce fait sur une solution contenant 0^{gr},010 de tannin par centimètre cube, examiné cent soixante-cinq jours après sa préparation.

Il n'en est plus ainsi lorsqu'on opère à la lumière, car, au bout de vingt-huit jours, 10 centimètres cubes de cette même solution avaient absorbé 4 centimètres cubes d'oxygène et produit 1^{cc},8 de CO^2.

7. Les solutions de tannin dans l'eau distillée paraissent se comporter de même. Mais, dans ce cas, il faut se mettre en garde contre la production des mucédinées, qui apparaissent toujours plus ou moins abondamment dans ces préparations. On y parvient de deux manières :

A. En chauffant au bain-marie les vases clos qui contiennent la solution. J'ai constaté qu'après cette opération une solution de tannin pouvait rester plus de deux cents jours dans l'obscurité sans exercer d'absorption sensible sur l'oxygène renfermé avec elle dans le vase clos.

B. En laissant s'épuiser l'action physiologique jusqu'à ce que l'on soit assuré que le liquide est devenu complétement stérile.

Dans une expérience de ce genre, 26^{cc},5 de solution de tannin, contenant 0^{gr},265 de tannin, absorbèrent en deux cent deux jours, dans l'obscurité, 34^{cc},1 d'oxygène (soit 1^{cc},3 par centimètre cube de liquide), en produisant 19^{cc},5 de CO^2.

Cette combustion avait été l'effet du développement de quelques flocons mycodermiques. Le liquide, débarrassé de cette production par filtration, était complétement stérile. Dans cet état il fut partagé entre deux tubes scellés dont l'un resta dans l'obscurité et l'autre à la lumière. Au bout de douze jours, l'atmosphère du premier n'avait subi aucune modification sensible. Dans le second il y avait eu absorption de 5^{cc},4 d'oxygène pour 10 centimètres cubes de liquide avec production d'égal volume (5^{cc},4) de CO^2. Dans aucun il ne s'était reformé le moindre vestige d'êtres organisés.

8. Après ces études préliminaires j'ai abordé celle de la chlorophylle, et j'ai trouvé dans cette substance des propriétés analogues aux précédentes, mais beaucoup plus accusées, et dont l'étude poursuivie pourra, j'espère, donner des méthodes analytiques d'observation applicables aux phénomènes principaux de la vie végétale.

Dans un travail spécial j'indiquerai les méthodes employées, les particularités observées dans la préparation de cette substance, ainsi que sa formule chimique. Je rapporterai seulement ici succintement quelques propriétés générales que j'ai de nouveau constatées après plusieurs savants, entre autres M. Morot, qui a consigné ses laborieuses et consciencieuses recherches dans une thèse imprimée en 1852.

9. La chlorophylle pure est une substance solide, noire, à reflets bleuâtres, de constitution résinoïde, très-facilement pulvérisable. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique, les alcalis, etc. Les solutions neutres dans l'alcool ont une teinte jaune brunâtre, mais il suffit d'une goutte d'acide chlorhydrique pour leur communiquer une belle teinte bleue. La chlorophylle est une matière azotée.

10. La chlorophylle paraît toujours accompagnée dans les tissus végétaux d'une matière grasse de couleur jaune, molle, fusible

à une température de 30 à 40 degrés, saponifiable par les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, etc., insoluble dans l'acide chlorhydrique. Cette matière n'est pas azotée; elle a été désignée par plusieurs observateurs sous le nom de *xanthophylle*.

11. La chlorophylle possède un très-grand pouvoir colorant. Ses solutions se conservent sans altération dans l'obscurité en présence de l'air; mais à la lumière solaire elles se décolorent complétement en peu de jours en absorbant l'oxygène. Voici une expérience.

21^{cc},5 de solution alcoolique, contenant 0^{gr},0731 de chlorophylle (soit seulement 0^{gr},0034 par centimètre cube), absorbèrent en moins d'un mois 37^{cc},4 d'oxygène (soit 1^{cc},7 par centimètre cube de solution), en produisant 3 centimètres cubes de CO^2.

En exprimant en poids l'oxygène absorbé, on trouve qu'il représente 0,72 de celui de la chlorophylle.

L'absorption d'oxygène a été trouvée sensiblement nulle dans un autre tube contenant de cette même solution et placé dans l'obscurité pendant un temps égal.

12. Cette inertie dans l'obscurité paraît aussi être propre aux solutions alcalines de chlorophylle. J'ai conservé pendant fort longtemps des solutions alcalines de chlorophylle sans voir faiblir leur coloration et sans observer d'absorption d'oxygène bien sensible. Cette inertie paraît bien remarquable lorsqu'on se rappelle la prédisposition à l'oxydation qu'exerce si énergiquement la présence des alcalis sur les acides tannique, gallique, pyrogallique, etc., et sur d'autres principes naturellement moins oxydables.

A la lumière les solutions alcalines de chlorophylle se décolorent très-rapidement en fixant l'oxygène.

13. Les solutions de xanthophylle ont une grande analogie avec celles de chlorophylle dans leur réaction à la lumière, sauf toutefois l'énergie de cette réaction qui est moindre.

11 centimètres cubes d'une solution alcoolique contenant 0^{gr},088 de xanthophylle ont absorbé, après vingt-trois jours d'insolation, 11^{cc},73 d'oxygène, en produisant 0^{cc},19 de CO^2.

Le rapport pondéral de l'oxygène absorbé à la xanthophylle est de 0,18; je n'ai jamais pu dépasser ce rapport, même en prolongeant beaucoup l'insolation.

8 centimètres cubes de cette même solution, contenant 0gr,064 de xanthophylle, sont restés dans l'obscurité pendant quatre-vingt-cinq jours. Au bout de ce temps, l'absorption d'oxygène ne dépassait pas 0cc,63.

14. Une solution aqueuse de xanthophylle saponifiée par la soude caustique fut introduite dans plusieurs tubes.

L'un d'eux, contenant 12cc,5 de solution, absorba à la lumière 26cc,8 d'oxygène en quinze jours.

Un autre, analysé après dix-sept jours dans l'obscurité, et contenant 5 centimètres cubes de solution, ne présenta aucun indice d'absorption.

15. En résumé, on voit que l'action de la lumière sur certains principes immédiats végétaux, et particulièrement la chlorophylle, se traduit par des phénomènes chimiques de nature inverse, suivant que ces principes sont soumis à l'influence de la vie dans les tissus végétaux ou bien isolés et soustraits à cette influence.

La vie et la lumière, agissant ensemble sur un organisme végétal, manifestent chimiquement leur action résultante par la décomposition de CO^2. Le végétal devient vert; la chlorophylle se produit.

La vie seule, sans la lumière, ne se manifeste plus que par des phénomènes de combustion; le végétal s'étiole.

Enfin, la lumière seule, sans la vie, ne produit plus également que des phénomènes d'oxydation. Le tissu végétal privé de vie se décolore à la lumière; la chlorophylle se détruit.

Cet antagonisme se trouve surtout posé par de nombreuses expériences, dans lesquelles j'ai fait l'application des méthodes précédentes aux tissus végétaux verts, vivants ou privés de vie. Je ferai bientôt connaître les résultats de ces expériences.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur le papier de Calabar; par M. Bell.

Pour préparer ce papier, on soumet à l'action de l'alcool concentré et bouillant, les fèves de Calabar réduites en poudre fine;

on filtre ensuite la solution et on l'évapore. On laisse refroidir alors la liqueur obtenue et on la filtre de nouveau. C'est dans ce liquide que l'on trempe le papier quatre fois successivement, en faisant attention qu'il soit parfaitement sec, avant de procéder à une nouvelle immersion.

Sous cette nouvelle forme, le physostigma a été employé par MM. Ogle et Hart.

Aujourd'hui on applique très-fréquemment le papier de Calabar, non-seulement parce qu'on peut ainsi doser le médicament, mais aussi parce que cette forme est commode et réussit toujours.

Dans ces derniers temps, M. Hart a eu l'idée de remplacer le papier par une substance susceptible de se dissoudre parfaitement dans les larmes sans causer la moindre irritation. Cette substance est la gélatine.

M. Hart a étendu cette innovation utile à la préparation de l'atropine, destinée aussi aux usages ophthalmologiques, et pour cela il procède de la manière suivante : il commence par purifier la gélatine, et il y ajoute ensuite une certaine proportion d'extrait de fève de Calabar ou d'atropine. Il a préparé avec cette substance de petites rondelettes dures et flexibles, comparables aux pains à cacheter transparents qui se dissolvent complétement et promptement dans l'œil.

MM. Jobst et Hesse, de Stuggard, ont obtenu en traitant la fève de Calabar par l'alcool et l'extrait alcoolique par l'éther, un produit de couleur jaune brunâtre, amorphe, se séparant sous forme huileuse qu'ils regardent comme le principe actif de la fève de Calabar et auquel ils ont donné le nom de *Physostigmine* ou de *Calabarine*.

La fève de Calabar ne renferme qu'une petite quantité de cette substance et deux gouttes de sa solution aqueuse ont fait contracter la pupille d'une manière très-sensible. Pris à l'intérieur, ce poison agit comme l'acide cyanhydrique. (*Rép. de Pharm.*)

Action de la fève de Calabar sur l'économie, par M. Christison.

M. Christison ayant eu connaissance par des voyageurs des phénomènes que produisait la fève de Calabar, a voulu se

convaincre de la véracité de pareilles informations. On lui avait dit que, si le poison n'était pas vomi peu de temps après son ingestion, la conséquence inévitable serait la mort, celle-ci survenant parfois au bout d'une heure au milieu d'une insensibilité apparente et de légères convulsions.

Pour se rendre bien compte de la valeur de ces assertions, il a eu le courage de tenter l'épreuve sur lui-même, et voici le récit qu'il en a fait. Une première fois, il prit 36 centigrammes, c'est-à-dire environ la huitième partie d'une fève. Le seul symptôme qu'il observa fut un léger engourdissement dans les membres. Le lendemain il prit une dose plus forte (72 centigrammes), ou le quart d'une fève à peu près. Cinquante minutes après, il éprouva un léger vertige qu'il mit sur le compte de l'imagination. Il prit alors une douche qui, avec les frictions, put durer cinq à six minutes; le vertige fut alors très-net et accompagné de l'état de torpeur qu'on observe après l'administration de l'opium ou du hachisch à dose médicinale. Sûr alors de l'activité du poison à l'influence duquel il était soumis, il tâcha de s'en débarrasser en buvant de l'eau; mais il devint bientôt si faible, si engourdi et si abattu, qu'il s'étendit sur un lit et envoya chercher le docteur Simpson. Celui-ci accourut aussitôt et il le trouva très-pâle et très-abattu; les battements du cœur et le pouls étaient extrêmement faibles, tumultueux et irréguliers; les facultés mentales étaient conservées, mais il y avait une extrême faiblesse.

Le docteur Simpson ne voulut pas prendre sur lui toute la responsabilité et envoya chercher le docteur Maclagan, toxicologue très-distingué.

Les maux de cœur se firent sentir alors, mais les muscles abdominaux agissant très-faiblement, il ne put vomir; il renonça à tenter de nouveaux efforts et resta couché. Le mal de cœur ne tarda pas à disparaître pour ne plus revenir; il sentit l'engourdissement augmenter vers les muscles pectoraux et dans les articulations, et il essaya de le chasser en se contraignant à parler lentement et fermement afin de ne pas alarmer les personnes qui étaient près de lui.

Le docteur Maclagan trouva l'état du malade de tout point semblable à celui que produit l'aconit : le pouls et les batte-

ments cardiaques très-faibles, fréquents et plus irréguliers; la face très-pâle et une grande prostration; mais les facultés intellectuelles intactes. Il ne sentait en effet aucune espèce de douleur, d'engourdissement, de cuissons, et il ne souffrait pas de la grande faiblesse de l'action du cœur.

Tous les membres devinrent froids, avec un sentiment fort vague d'anéantissement, mais la chaleur entretenue aux pieds du malade le calma, et il fut encore plus soulagé par un grand sinapisme qui fut appliqué sur tout l'abdomen.

Peu à peu le pouls augmenta de volume, tout en restant irrégulier; le malade ne pouvait pas encore se tourner dans son lit, et quand il essayait de se placer sur le côté gauche, son attention fut réveillée aussitôt sur l'action du cœur qui devint extrêmement tumultueux, ce qui le força à demeurer encore sur le dos pour échapper à cette étrange sensation.

Deux heures après l'ingestion du poison, il s'assoupit et dormit pendant plus de deux heures, mais son esprit fut si agité qu'il n'eut pas conscience d'avoir dormi tout ce temps; après son réveil, l'action tumultueuse du cœur continua; une heure après, il prit une tasse de café fort, et éprouva promptement un changement indéfinissable; aussi, en examinant l'état du cœur, trouva-t-on que les pulsations étaient devenues parfaitement continues et régulières.

Dans la journée, le malade fut capable de quitter son lit; il fit un dîner passable, et le lendemain, après un bon sommeil, il se trouva assez bien.

La conclusion à laquelle M. Christison est arrivé, d'après l'expérience qu'il a faite sur lui-même, est que la principale propriété de la fève de Calabar consiste à paralyser le cœur.

Pour lui, la paralysie des extrémités est tout simplement apparente, et elle ne dépend que du défaut de détermination volontaire.

Il signale aussi l'efficacité du café, efficacité déjà constatée dans les empoisonnements par les substances narcotiques. (*Rép. de Pharm.*)

T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 7 décembre 1864.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu, mis aux voix et adopté. La correspondance manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Marcotte, qui demande à être porté sur la liste des candidats aux places de membres titulaires vacantes dans la Société. M. Marcotte est présenté par MM. Buignet et Desnoix.

2° Une lettre de M. Ad. Schaeuffèle qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant.

La correspondance imprimée comprend : la revue de pharmacie de la République argentine, le journal de chimie médicale, le journal des connaissances médicales pratiques, l'*El restaurador pharmaceutico*, le journal de pharmacie de Lisbonne, le journal de pharmacie et de chimie, *the chemist and druggist*, le *Pharmaceutical journal*, le bulletin de la Société de médecine de Poitiers, la thèse de M. Baudrimont, soutenue au concours de l'agrégation de l'École de pharmacie. M. Roux, pharmacien de la marine à Rochefort, adresse à la Société une note sur les inconvénients de la conservation de l'eau dans les caisses de fer zingué, MM. Poggiale et Lefort présentent M. Roux comme membre correspondant.

L'ordre du jour appelle la nomination d'un vice-président et d'un secrétaire annuel pour l'année 1865 ; le scrutin donne les résultats suivants :

M. Tassard à l'unanimité est élu vice-président, M. Roussin à l'unanimité est nommé secrétaire annuel.

M. Adrian propose de demander à M. le préfet de la Seine de donner aux rues avoisinantes de l'école de pharmacie, les noms des savants qui se sont illustrés dans cette profession ou dans les sciences qui s'y rapportent ; M. Robinet, qui appuie cette proposition, ayant eu de son côté la même idée, lit une liste de noms qui pourraient être recommandés à l'administration.

M. Schaeuffèle désire que le nom de Pelletier ne soit pas oublié.

M. Vée expose les principaux résultats d'un travail qu'il poursuit sur les fèves du Calabar, dont le principe actif était resté inconnu jusqu'à ce jour.

La matière isolée par MM. Jobst et Hesse, et nommée par ces chimistes *physostigmine* étant évidemment complexe, M. Vée a traité la poudre de fèves du Calabar par l'alcool, repris l'extrait alcoolique par l'eau aiguisée d'acide tartrique, et agité avec de l'éther, les liqueurs préalablement sursaturées par le bicarbonate de soude. L'éther en s'évaporant a laissé déposer une substance cristallisable quand elle est convenablement purifiée, offrant les caractères d'un alcaloïde, pour lequel M. Vée propose le nom d'*éserine*, et qu'il se réserve d'étudier avec plus de détails. Dans cette première communication M. Vée insiste spécialement sur les remarquables propriétés physiologiques de l'ésérine, qui produit à très-petites doses chez l'homme comme chez les animaux (lapins, cochons d'Inde), tous les effets observés dans l'empoisonnement par la fève du Calabar ou par son extrait; toutefois la contraction de la pupille observée par Fraser ne serait point un fait aussi constant que l'a prétendu cet observateur.

M. Buignet demande à M. Vée quel est le rendement qu'il a obtenu; ce dernier pense qu'en perfectionnant le procédé on pourrait obtenir de la fève du Calabar 2 millièmes d'ésérine.

M. Adrian lit au nom de M. Regnault et au sien un deuxième mémoire comprenant :

1° Des essais éthérométriques des divers éthers sulfuriques livrés par l'industrie;

2° Une étude sur la rectification et la purification de l'éther sulfurique;

3° Une détermination analytique de la véritable composition qu'il convient d'assigner à l'éther médicinal faible dit à 56° Baumé;

4° Une série d'expériences et de tableaux au moyen desquels on peut obtenir un mélange éthéroalcoolique d'une densité et d'une composition fixes, depuis l'éther pur jusqu'à l'éther médicinal à 56°.

M. Homolle présente à la Société un échantillon de sulfate d'alumine et de zinc obtenu en saturant par l'oxyde de zinc, le sulfate d'alumine provenant de la calcination ménagée de l'alun d'ammoniaque; plusieurs membres élèvent des doutes sur l'existence de ce sulfate double comme combinaison définie. M. Desnoix dit avoir vu ce sel parfaitement cristallisé, obtenu par un procédé particulier.

La Société se forme en comité secret pour entendre un rapport de M. Lefort, sur les candidats au titre de membres résidents de la Société.

M. le président procède à la nomination de trois commissions, savoir :

1° Une commission chargée d'examiner les titres de M. Marcotte; elle est composée de MM. Schaeuffèle, Ducom et Hébert.

2° Une commission composée de MM. Vuaflard et Blondeau père pour examiner les comptes du trésorier.

3° Une commission composée de MM. Duroziez et Deschamps d'Avallon chargée de faire un rapport sur l'état des archives de la Société.

La séance est levée à quatre heures.

CHRONIQUE.

A la suite du brillant concours qui a eu lieu récemment à l'École supérieure de pharmacie de Paris, quatre agrégés ont été nommés : MM. Alph. Milne Edwards et Baudrimont pour Paris; M. Planchon pour Montpellier, et M. Cauvey pour Strasbourg.

Voici le texte de l'arrêté qui concerne MM. Milne Edwards et Baudrimont :

« Le ministre secrétaire d'État au département de l'instruction publique

« Arrête :

« Sont institués agrégés pour entrer en exercice à partir du 1er janvier 1865, près l'École supérieure de pharmacie de Paris,

« MM. :

« Milne Edwards (Alphonse), attaché à la section d'histoire naturelle (zoologie.)

« Baudrimont (Ernest-Marie-Victor), attaché à la section de pharmacie. »

— Par décret impérial du 30 octobre 1864, M. Candelé, pharmacien major, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Souscriptions pour la statue de Vauquelin.

	Souscription précédente.	1,807
MM.	Chasles (de l'Institut) (1).	25
	Genevoix.	5
	Lefort.	20
	Mayeur, pharm. à Navarrens. . .	5
		1,862

REVUE MÉDICALE.

Propriétés chimiques, physiologiques et thérapeutiques de l'iodoforme; par M. le Dr J. Righini.

I. L'iodoforme, au point de vue de ses propriétés chimiques, ressemble au chloroforme : c'est un iodure de formyle; on le prépare par l'action mutuelle de l'iode, de l'alcool, du carbonate de soude et de l'eau. Il se dépose en écailles d'un jaune vif, friables et molles, d'un goût légèrement astringent, et dont l'odeur est légèrement alliacée.

Il s'évapore à l'air en petite quantité, il est vrai, même à basse température, et se sublime à une plus haute température et à 120°; la vapeur est décomposée en carbone, acide hydriodique et iode.

(1) M. Chasles a versé en même temps 25 francs pour la statue de Parmentier.

Il est légèrement soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

II. On institua une série d'expériences pour déceler l'iode dans les divers liquides organiques et produits d'excrétion chez des personnes traitées par l'iodoforme. On le retrouva dans le sang d'une femme qui avait été traitée avec succès par l'emploi de ce médicament, pour une hypertrophie aiguë du corps thyroïde. On retrouva également de l'iode dans la salive et la sueur de plusieurs personnes qui avaient pris de l'iodoforme; on en retrouva également des traces dans le lait d'une nourrice à laquelle on avait fait prendre de l'iodoforme pour agir indirectement sur son nourrisson scrofuleux et rachitique.

On retrouva également l'iode dans les larmes, le mucus nasal, le flux menstruel, dans l'urine, la bile, les matières fécales et même dans les eaux de l'amnios.

III. Par l'administration lente et continue de l'iodoforme à l'intérieur, on observa une hypersécrétion du foie, du poumon et surtout des glandes salivaires et des reins. On n'observa jamais d'émaciation, mais au contraire une légère augmentation dans la graisse produite.

La langue et l'œsophage n'étaient pas irrités par l'iodoforme, et les glandes mammaires n'étaient pas devenues sensibles et douloureuses comme dans l'emploi de l'iodure de potassium et de l'iode lui-même.

IV. L'iodoforme peut être donné sans danger à des doses élevées, que l'on peut porter successivement jusqu'à 3 grammes par jour; mais après de très-fortes doses, M. Maître observa des apparences d'iodisme. Chez les animaux inférieurs, l'iodoforme agit comme poison, mais à de très-hautes doses. Quand il est employé à l'intérieur, l'iodoforme se combine en partie avec des substances protéiques pour former des albuminates solubles, qui sont facilement absorbés, et en partie avec de l'amidon, parce qu'il y a dans les aliments des matières amylacées pour former de l'iodure d'amidon sous l'influence du suc gastrique, et probablement pour être expulsé non digéré avec les matières fécales.

V. On a donné une longue liste de maladies dans laquelle on prétend que l'iodoforme a été administré avec avantage, telles

que la phthisie, la scrofule, les aménorrhées, dysménorrhées, métrorrhagies, tumeurs, impuissances, ozènes, blennorrhagies et accidents ophthalmiques, exanthèmes rebelles, périostites, affections tuberculeuses de la peau et des membranes muqueuses, ulcérations profondes, etc.

On a prétendu qu'on avait également obtenu des succès en employant la solution alcoolique d'iodoforme dans la névralgie chronique, le lumbago, le rhumatisme.

On recommande aussi l'emploi des suppositoires avec du beurre de cacao et de l'iodoforme.

On a également préparé des cigarettes avec des feuilles de belladone saupoudrées d'iodoforme ou trempées dans un soluté alcoolique de cette même substance.

On en fait également, en l'associant à d'autres substances, des liniments, onguents, gargarismes. (*Dublin Med. presse* et *Gaz. des hôpitaux*).

Empoisonnement mortel par l'emploi endermique de l'atropine; par le Dr H. Ploss, *à Leipzig*.

Un homme de trente-trois ans est pris d'une affection du larynx, que l'auteur regarde comme de nature syphilitique. La famille demande un consultant. Celui-ci regarde la maladie comme une simple laryngite et propose l'application d'un vésicatoire autour du cou. Le lendemain, le même médecin propose de panser le vésicatoire avec une pommade composée de 3 grains (15 centigrammes) de sulfate d'atropine sur 2 gros (8 grammes) d'axonge. Comme on ne connaissait l'atropine que depuis peu de temps, l'auteur ignorait les doses auxquelles on pouvait l'administrer. Néanmoins il fit part de ses craintes à son imprudent confrère, qui ne tint aucun compte de ses observations. Quelques minutes après l'application de la pommade, le malade s'élance subitement de son siége, en proie à une angoisse indescriptible; il court dans la chambre disant qu'il étouffe, que tout son sang se porte à sa tête, que tout est noir devant ses yeux et qu'il lui semble qu'on l'étrangle. Il arrache en fureur son emplâtre et tombe sur son canapé, les yeux fixes et le visage en feu. La dysphagie et la dyspnée augmentent de

plus en plus. Pupilles énormément dilatées, roulement convulsif des yeux, injection de la conjonctive; convulsions cloniques de tous les membres, comme dans les violents accès de chorée; respiration très-fréquente; pouls à 140 et 150; le malade ne peut articuler aucune parole. On tenta de faire une saignée, mais on ne put y parvenir à cause des mouvements convulsifs continuels. Impossible de rien introduire par la bouche ni le rectum. Cet affreux état empira rapidement. Bientôt la respiration devint entrecoupée, le pouls filiforme, et le malade mourut deux heures à peine après l'application de la pommade. (*Gaz. médicale de Paris*).

Empoisonnement par la fève du Calabar.

La ville de Liverpool a été récemment le théâtre d'une série d'empoisonnements par la fève du Calabar qui ne confirment que trop les conclusions des travaux publiés jusqu'à ce jour sur les propriétés toxiques de cette substance. Voici dans quelles circonstances. Une certaine quantité de ces fèves provenant d'un navire avaient été jetée avec d'autres détritus sur un terrain inculte, et tentèrent la convoitise d'un certain nombre d'enfants, la plupart irlandais. Quarante de ces petits malheureux, âgés de deux à treize ans, en mangèrent. Un malaise épouvantable suivit bientôt cette imprudence. Ils tombaient comme des hommes ivres. Une petite fille sentait ses jambes se dérober sous elle, elle ne pouvait se tenir debout, tous les objets qu'elle voyait lui paraissaient doubles, et chez tous le symptôme le plus saillant et le plus menaçant était une prostration extrême des forces; les extrémités des enfants soutenus sur les genoux de leurs parents s'en allaient comme des masses inertes. Le pouls était petit et faible, la surface cutanée refroidie et recouverte dans quelques cas d'une sueur froide. Les souffrances paraissaient être modérées. Chez quelques-uns, coliques après l'ingestion des fèves, vomissements et diarrhées peu intenses, sans apparence cholérique. Pas de convulsions, de crampes, ni de symptômes cérébraux. L'examen des pupilles n'eut lieu que chez un petit nombre et tardivement: un seul enfant présenta

un rétrécissement égal à celui que présente un empoisonnement mortel par l'opium. Un seul enfant cependant mourut. A l'autopsie, on ne remarqua guère d'autre lésion qu'une flaccidité extrême de tout le cœur. Le ventricule gauche n'était pas contracté comme on le trouve habituellement chez les personnes qui succombent subitement en pleine santé, et il contenait à peu près autant de sang que le ventricule droit. L'estomac et l'intestin contenaient une grande quantité de matières à demi liquides, tout à fait analogues à une émulsion d'amandes ou à des noix à moitié digérées.

Le nombre de fèves ingérées paraît avoir été assez variable. Une petite fille qui en avait mangé douze se rétablit assez rapidement; une autre qui n'en avait mangé que deux, éprouva des accidents extrêmement graves. Quant au petit garçon qui succomba, on pense qu'il en avait ingéré six. (*Medical Times and Gazette* et *Archives de médecine*, décembre 1864.)

De l'alcaloïde de la fève de Calabar et expériences physiologiques avec ce même alcaloïde; par MM. Amédée Vée et Manuel Leven.

Depuis plusieurs mois, l'attention des physiologistes et des médecins a été vivement attirée par les propriétés spéciales de la fève du Calabar. Cette semence, connue de quelques naturalistes seulement pendant plusieurs années, occupe aujourd'hui une place importante dans la matière médicale; plusieurs accidents, dont le dernier a causé la mort d'un enfant et mis en danger l'existence d'un grand nombre d'autres, sont venus montrer l'intérêt qui s'attache à l'exacte détermination de ses propriétés physiologiques.

Mais un élément important a manqué jusqu'ici pour cette étude : on n'a pas réussi à isoler la matière qui donne à la fève du Calabar son action toxique. La tentative la plus sérieuse qui ait été faite dans ce but est due à MM. Jobst et Hesse. Ces chimistes ont obtenu, par un procédé compliqué, une matière d'un jaune brun, amorphe, se séparant de ses dissolvants sous la forme de gouttes huileuses à réaction alcaline, vénéneuse à dose

très-faible, qu'ils ont considérée comme un alcaloïde, lui imposant le nom de *physostigmine*. Le nom d'*ésérine*, plus euphonique et préférable à notre avis, a été également proposé pour le principe actif encore inconnu de la fève du Calabar.

La physostigmine de MM. Jobst et Hesse ne possède certainement pas les caractères d'un principe immédiat; c'est, comme l'expérience nous l'a montré, un mélange de plusieurs corps dont un alcaloïde cristallisable forme une notable partie. L'un de nous a pensé qu'on obtiendrait dans l'analyse de la fève du Calabar un résultat plus satisfaisant en adoptant un procédé d'extraction plus simple pour éviter les chances d'altération qui résultent de l'évaporation répétée de dissolutions aqueuses et de l'action des réactifs employés. La marche suivie ne diffère pas sensiblement de celle qui a été conseillée par M. Stas pour les recherches des alcaloïdes dans les organes d'un animal empoisonné.

La fève du Calabar, réduite en poudre fine, est épuisée par l'alcool à 95 (centésimaux) employé froid. Les liqueurs alcooliques, distillées avec précaution, en commençant par les plus étendues, laissent un extrait qu'on mélange intimement avec de l'acide tartrique en dissolution concentrée; après un contact suffisamment prolongé, on étend d'eau, on filtre, puis on sursature la liqueur filtrée avec du bicarbonate de potasse en poudre; on filtre de nouveau, et l'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther, qui laisse par l'évaporation l'alcaloïde mélangé de substances étrangères. On le dessèche en l'exposant sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et on le reprend par l'éther anhydre qui le laisse déposer à peu près pur. Par des cristallisations répétées, soit dans l'éther, soit dans l'alcool, on parviendrait sans doute à le débarrasser entièrement de la matière colorante rouge qui l'accompagne; mais elle y adhère avec tant d'opiniâtreté qu'il est très-difficile d'en séparer les dernières traces si l'on opère sur des quantités un peu grandes.

L'ésérine est solide, cristallisable, douée d'une saveur très-faiblement amère, qui ne se développe que lentement. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, fort peu dans l'eau, à laquelle elle communique cependant une réaction franchement alcaline. Les cristaux sont des lamelles très-minces, de

forme rhombique parfaitement régulière, ou altérée par des modifications sur les angles obtus, se colorant dans la lumière polarisée. Les acides dissolvent facilement l'*ésérine*, et les dissolutions ainsi obtenues précipitent par les réactifs généraux des alcaloïdes. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, répand d'abondantes vapeurs blanches, et brûle sans résidu. Ses sels, presque tous solubles, seront l'objet d'une étude ultérieure. L'ésérine en dissolution agit promptement sur la pupille humaine. Une seule goutte d'une dissolution *au millième* introduite dans l'œil suffit pour produire une contraction excessive et persistante.

Dans un second article où les auteurs rendent compte de quatre expériences comparatives avec l'extrait de la fève de Calabar et l'alcaloïde ésérine, ils signalent :

1° La puissance de cet alcaloïde, qui frappe successivement le système musculaire depuis les membres inférieurs jusqu'à la tête;

2° La dilatation de la pupille aussi fréquente que la contraction;

3° La mort paraissant provoquée par l'arrêt des battements du cœur. (*Gaz. médicale. — Comptes rendus de la Société de biologie.*)

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la pulvérisation du phosphore; par M. Blondlot (1). — On sait que, pour diviser le phosphore, il suffit de le faire fondre sous l'eau et de l'agiter ensuite jusqu'à complet refroidissement. Un habile chimiste allemand (2), M. Boettger, ayant remarqué que l'on obtient une poudre beaucoup plus fine si l'on substitue de l'urine à l'eau simple, a été conduit à attribuer ce résultat à la présence de l'urée. Du reste, cette prétendue action spéciale de l'urine, généralement admise aujourd'hui, n'a

(1) Communiqué par l'auteur.
(2) V. ce journal t. XL, p. 79.

trouvé aucune explication plausible. Or, en cherchant à m'en rendre compte; voici ce que j'ai constaté. L'urée étant un cyanate d'ammoniaque, je me suis d'abord demandé si tout autre sel ammoniacal ne produirait pas le même effet; ce que l'expérience n'a pas tardé à me démontrer. Partant de là, j'ai cherché si toute autre dissolution saline n'agirait pas de même, et j'ai reconnu qu'effectivement, avec des dissolutions saturées de chlorure de sodium, de sulfate de soude, d'alun, etc., ou même de sucre ou autre substance analogue, on obtient une poudre aussi fine qu'avec l'urée. Dès lors, tout le merveilleux du phénomène disparaît pour faire place à une simple question de densité.

Action de l'oxygène sur les métaux; par M. SCHOENBEIN (1). — Lorsque les métaux sont soumis à une oxydation lente, M. Schoenbein admet que les choses se passent comme pour le phosphore dans la préparation de l'ozone, c'est-à-dire que l'oxygène neutre se dédouble en $\overset{-}{O}$ et $\overset{+}{O}$, ozone et antozone, dont le premier s'unit avec le phosphore ou les métaux, tandis que le second se combine avec l'eau pour former de l'eau oxygénée. C'est là ce que l'auteur appelle la polarisation chimique de l'oxygène.

De sorte qu'en agitant un amalgame de *plomb* avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, il se formera du sulfate de plomb et de l'eau oxygénée. Toutefois, la proportion d'antozone produite dans cette circonstance n'est pas égale à celle de l'ozone, en apparence du moins, parce que l'eau oxygénée formée est décomposée par le plomb métallique de l'amalgame; de là vient aussi qu'on y trouve d'autant moins d'eau oxygénée qu'on fait durer plus longtemps l'agitation du mélange. Le sulfate de plomb produit, contient un peu de PbO^2, et bleuit sensiblement l'empois d'amidon ioduré.

L'amalgame employé était formé de 200 parties de mercure pour 1 de plomb; l'eau acidulée contenait 1/500 de SO^3,HO.

L'eau paraît être sans action sur cet amalgame.

---

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 24-59.

A l'état sec, l'oxygène n'agit pas sur le plomb; à l'état humide il se dédouble, donne lieu à HO^2 et à PbO^2 mêlé de PbO par suite de sa réduction partielle en présence de l'eau oxygénée, laquelle, en sa qualité d'antozonide, décompose facilement ce peroxyde, qui est un ozonide, et le réduit à l'état de PbO. L'expérience de M. Schoenbein a été faite avec du plomb d'arbre de saturne; agitant ce métal dans un flacon avec de l'eau et de l'oxygène, le liquide devient laiteux dans peu de minutes et acquiert la propriété de bleuir l'empois d'amidon ioduré, préalablement aiguisé d'acide chlorhydrique. Cette oxydation a lieu même dans l'obscurité avec de l'oxygène non insolé. L'oxyde de plomb même sec, tel que le massicot, décompose l'eau oxygénée avec effervescence, mais ce n'est pas par voie catalytique, comme on l'avait cru, mais bien en passant d'abord à l'état de PbO^2, lequel étant incompatible avec HO^2, donne lieu à une désoxydation subséquente; toutefois il reste assez de peroxyde pour bleuir l'empois ioduré et acidulé.

Le *thallium* se comporte en général comme le plomb : inaltérable dans l'oxygène pur et sec, peu altérable dans l'ozone exempt d'eau, il se recouvre promptement de TlO^3 dans l'oxygène ozoné humide. Ce peroxyde prend également naissance quand on remplace le métal par son protoxyde. Ainsi, qu'on écrive sur du papier soit avec du thallium, soit avec une dissolution de TlO, les caractères bruniront pour peu que le papier ait été plongé dans une atmosphère d'oxygène ozoné. Le carbonate de thallium se comporte de même, bien qu'avec plus de lenteur.

Le peroxyde de thallium est réduit en protoxyde par l'eau oxygénée, ce qui prouve que TlO^3 est un ozonide (1); le papier bruni, comme on vient de le voir, se décolore promptement dans l'eau oxygénée.

Le métal brunit peu à peu dans le liquide en se recouvrant

(1) M. Schoenbein voit dans ce fait un motif pour éloigner le thallium des métaux alcalins dont les peroxydes sont des *antozonides*, et par conséquent, pour le rapprocher du plomb dont le peroxyde est réductible par l'eau oxygénée comme l'est TlO^3. Il est vrai que le savant chimiste ne voit ici le thallium que sous un seul aspect. (V. plus haut, t. XLIV, p. 362.)

J. N.

d'une couche de peroxyde, qui ne tarde pas à se réduire à l'état de protoxyde restant en dissolution. Ce dernier ne paraît pas susceptible de s'oxyder davantage par l'eau oxygénée.

Ce peroxyde se forme également lorsqu'on agite avec de l'eau acidulée un amalgame de thallium.

On sait par Thénard que l'eau oxygénée est décomposée par le nickel métallique et par l'hydrate de son protoxyde. M. Schoenbein dit que cette décomposition n'est pas due à un effet catalytique, attendu que ni le métal ni l'oxyde ne sortent intacts de l'épreuve. Le premier se recouvre de Ni^2O^4, et le second en contient aussi, car l'un et l'autre bleuissent l'empois ioduré, acidulé; mais comme, d'un autre côté, le peroxyde de nickel est un ozonide, on comprend qu'il ne peut pas persister en présence de l'eau oxygénée : de là le dégagement d'oxygène précédemment attribué à un phénomène de contact.

On admettait, à tort également, qu'à la température ordinaire, l'oxygène est sans action sur le nickel même en présence de l'eau, M. Schoenbein fait voir que dans cette circonstance, ce métal se recouvre d'une pellicule très-mince de Ni^2O^3 semblable à celle produite par l'immersion dans l'eau oxygénée.

Il en est du cobalt comme du nickel, à l'énergie près, qui est plus grande. Une goutte d'acide sulfurique active la peroxydation du cobalt lorsqu'on opère avec de l'eau pure.

Les phénomènes généraux sont également les mêmes avec le bismuth; toutefois l'oxydation est bien plus lente quand on opère avec de l'eau pure dans une atmosphère d'oxygène.

L'acide bismuthique décompose énergiquement l'eau oxygénée; il est vrai que l'action se ralentit peu à peu, mais l'oxyde restant conserve la propriété de bleuir l'iodure d'amidon acidulé.

Nouveaux réactifs pour l'eau oxygénée; par M. SCHOENBEIN (1). — A tous les réactifs que l'auteur a fait précédemment connaître, il faut ajouter celui qu'il obtient en appliquant le fait qui vient d'être constaté, savoir que les hydrates des prot-

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 60.

oxydes de Ni, Co, Pb et Bi acquièrent, en présence de l'eau oxygénée, la propriété de bleuir l'empois d'amidon ioduré, contenant un peu d'acide sulfurique libre. Voici comment il faut faire l'expérience afin de dénoter promptement la présence d'une petite quantité d'eau oxygénée.

Dans le liquide à examiner, on verse une ou deux gouttes d'un sel de nickel, de cobalt, etc.; on précipite par quelques gouttes de potasse, on ajoute un peu d'empois ioduré, très-étendu, et enfin un peu d'acide acétique ou d'acide sulfurique affaibli, moyennant quoi la coloration bleue caractéristique ne tarde pas à se développer.

Si par exemple on agite, pendant quelques secondes seulement, 100 grammes d'eau distillée avec 200 grammes de copeaux de zinc amalgamé et de l'air ou de l'oxygène, le liquide surnageant ne manquera pas de bleuir avec le réactif indiqué, preuve de la présence de l'eau oxygénée.

Combinaisons de l'acide chloroazoteux avec les acides chlorométalliques; par M. Weber (1). — D'après M. Weber, le composé qu'on obtient en faisant arriver dans du bichlorure d'étain, la vapeur ou acide chloroazoteux AzO^2Cl qui se dégage de l'eau régale en ébullition (ce *Journ.*, t. 34, p. 501) doit être représenté par la formule

$$SnCl^2 AzO^2 Cl.$$

L'auteur a également obtenu un composé défini $SbCl^5 + AzO^2Cl$ en faisant arriver de l'acide chloroazoteux dans du pentachlorure d'antimoine qui absorbe rapidement les vapeurs de cet acide; il se produit une matière jaune rappelant la fleur de soufre. Elle est déliquescente, se décompose dans l'eau, mais se dissout sans résidu dans l'eau contenant de l'acide tartrique. Chauffée, elle se vaporise sans fondre, se condense ensuite en liquide, lequel se solidifie par *refroidissement*.

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXIII, p. 249.

Sur le potassium, par M. Kuhnemann (1). — **Sur les peroxydes de potassium et de sodium**, par M. Harcourt (2). — Pour la fabrication du potassium il y a, selon M. Kuhnemann, de l'avantage à employer du tartre brut carbonisé contenant environ 10 pour 100 de carbonate de chaux. Toutefois, malgré les précautions qu'il a pu prendre, il n'a jamais obtenu, en potassium, plus de 12 pour 100 de la potasse employée.

La substance explosive qui, comme on sait, se forme à cette occasion, doit, selon l'auteur, son existence en grande partie à la présence de la potasse anhydre. D'une part cet oxyde passe facilement à l'état de peroxyde quand il est exposé à l'air et de l'autre, il se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur. Comme il y a toujours du charbon très-divisé en présence, il se forme facilement une matière explosive quand la potasse anhydre a eu le temps de se peroxyder.

C'est pour cela que le résidu des bouteilles à potassium ne devient dangereux qu'au bout d'un certain temps.

C'est à M. Harcourt qu'on doit la connaissance du fait de l'absorption d'oxygène par l'oxyde de potassium anhydre. Le produit a pour formule KO^4 et non pas KO^3 comme on le croyait; il est de couleur jaune, et fond à 380°. Il absorbe rapidement l'eau en abandonnant de l'oxygène. L'auteur l'obtient avec l'oxyde anhydre qu'il prépare dans un ballon rempli d'azote et tenant du potassium en fusion; on y fait arriver peu à peu de l'air sec et privé d'acide carbonique; d'abord le métal se recouvre d'une pellicule bleue, puis il arrive un moment où l'on voit se produire une étincelle donnant lieu à un nuage blanc d'oxyde; en même temps la pellicule bleue (3) devient blanche, puis elle disparaît sur le métal fondu qui se recouvre de verrues et de dendrites rappelant l'argent mat; enfin le potassium s'étale sur la paroi du vase, mais au bout de trois heures il est devenu solide, et s'est converti en une poudre amorphe

---

(1) *Chem. centrabl.*, 1864, p. 491.

(2) *The Journ. of Quarl chem. soc.*, t. XIV, p. 276.

(3) Qui est probablement le quadrantoxyde de H. Rose (ce journ., t. XLV, p. 450). J. N.

qui se transforme en peroxyde KO^4, sous l'influence d'un courant d'oxygène.

La peroxydation du sodium offre quelque analogie avec celle du potassium. Le peroxyde de sodium a pour formule $Na\,O^2$; il est d'une blancheur parfaite, il jaunit à chaud pour redevenir blanc par le refroidissement; déliquescent, il s'échauffe en présence de l'eau et émet dès lors de l'oxygène dont la chaleur hâte l'expulsion. Abandonnée sur de l'acide sulfurique, la dissolution aqueuse donne lieu à des cristaux tabulaires $Na\,O^2 + 8HO$ qui perdent 6 équivalents d'eau à l'air sec en laissant un hydrate $Na\,O^2 + 2HO$.

A la chaleur rouge, ce bioxyde est réduit par l'argent qui à cette occasion forme de l'oxyde pouvant être isolé par traitement avec l'eau ; toutefois, cet oxyde est très-porté à se réduire en présence du bioxyde de sodium non décomposé.

Des faits analogues se passent avec le tétroxyde de potassium. Chauffé seul, celui-ci, il est vrai, devient d'abord orange puis noir; mais, par le refroidissement, il contracte une couleur cristalline et redevient jaune. A une température plus élevée, il se décompose en abandonnant de l'oxygène.

Les deux déflagrent avec le soufre, oxydent l'iode et se réduisent au contact de l'oxyde de carbone.

Mais le protoxyde d'azote est sans action sur le peroxyde de potassium, tandis qu'avec celui de sodium, il forme de l'azote libre et de l'azotite de potasse. A une température supérieure à 150°, $Na\,O^2$ absorbe le bioxyde d'azote et forme de l'azotite de potasse. Dans les mêmes circonstances, KO^4 donne lieu à un mélange d'acide hypoazotique, d'azotite et d'azotate de potasse.

Sur le verre opaque, par M. Schur (1). — Le verre opaque contient d'habitude de 20 à 30 p. 100 de phosphate de chaux qui lui communique l'aspect opalin et la translucidité qui le font rechercher. Le phosphate employé à cet usage est ordinairement préparé avec des os et notamment avec des os de mouton.

---

(1) *Polyt. Journ.*, CLXVII, p. 27.

Or, la confection d'une poudre d'os convenable n'étant pas sans difficulté, l'auteur a cherché à tourner celle-ci au moyen d'un phosphate calcaire d'une qualité invariable et pense avoir réussi en se servant d'un guano contenant 78.80 p. 100 de ce phosphate, plus du phosphate de magnésie 6.13 p. 100.

Ces phosphates s'y trouvent naturellement dans un état de très-grande division; on les obtient propres à l'usage voulu, en soumettant le guano à une calcination appropriée, de façon à obtenir un résidu blanc. La perte est d'environ 25 p. 100.

C'est à Stettin que M. Schür est établi. Son verre opalin se fabrique à l'aide d'un mélange dont voici les éléments :

Sable quartzeux.	90	kil.
Potasse.	35	—
Soude calcinée.	05	—
Sel marin.	04	—
Azotate de potasse.	03	—
Minium exempt de cuivre. . .	10	—
Phosphate extrait du guano.	250	gr.
Borax.	1500	—

Le produit est d'un blanc de lait irréprochable et se travaille à merveille, les chutes et les tessons peuvent, sans inconvénient, rentrer dans la fabrication qui se fait en vase clos; une opération est terminée en moins de douze heures.

Sur un nouvel isomère de l'acide tartrique, par M. Schöyen (1). — L'aldéhyde, ainsi que ses homologues, se combinent, comme on sait, avec l'acide cyanhydrique pour donner lieu à des acides monobasiques. M. Schöyen a pensé qu'en pareil cas, les aldéhydes polyatomiques doivent donner lieu à des acides polybasiques. L'expérience a justifié cette manière de voir.

1 vol. de *glyoxal* (c'est l'aldéhyde de l'acide oxalique) étendu de huit fois son poids d'eau, étant additionné peu à peu d'une dissolution d'acide cyanhydrique à 18 pour 100, l'union a lieu aussitôt; toutefois, quand l'odeur cyanhydrique cesse de disparaître, on arrête la réaction; la quantité d'acide cyanhydrique

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, p. 156.

employée correspond à environ 2 vol. Un excès donnerait lieu à des poduits ulmiques.

L'auteur interprète la réaction par l'équation

$$\underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{glyox}} = 2Az\,C^2H + Az^2\left\{\begin{matrix} C^4H^2O^4 \\ H^3 \end{matrix}\right.$$

Par l'évaporation, le liquide brunit, et finit par émettre une odeur de caramel; mais si, avant de chauffer, on ajoute de la potasse ou de la baryte, il se dégage de l'ammoniaque, et il se produit un acide isomère du tartrique, et que l'auteur appelle improprement *glycotartrique* (1).

On maintient au bain-marie tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Ensuite on neutralise par de l'acide acétique le liquide brun, on décolore avec du noir animal et on précipite par de l'acétate de plomb; puis on recueille, etc., et on décompose par HS, ce qui donne un acide incolore, lequel, réduit à consistance sirupeuse et abandonné sur de l'acide sulfurique, cristallise en prismes obliques.

Très-soluble dans l'eau, le nouvel isomère est déliquescent; il supporte, sans s'altérer, une température de 100° C.; à une température plus élevée, il émet une odeur qui rappelle l'acide tartrique.

Ses sels sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Le glyotartrate acide de potasse est très-soluble; les chlorures de calcium et de baryum précipitent les glyotartrates en blanc, de même que l'acétate de plomb et l'azotate d'argent; ces deux derniers précipitent même l'acide libre.

Le nouvel acide préserve le sesquioxyde de fer de la précipitation par les alcalis. Son sel d'argent brunit rapidement à chaud; chauffé avec de l'ammoniaque, il laisse déposer de l'argent métallique. J. NICKLÈS.

---

(1) Nous disons *improprement*, parce qu'on ne manquera pas de le confondre avec l'acide *gluco-tartrique* que M. Berthelot a obtenu au moyen de l'*acide tartrique* et du *glycose* ou *glucose*. Peut-être évitera-t-on la confusion en se rapprochant davantage du nom de l'aldéhyde (glyoxal) qui a servi à la préparation; l'expression *glyotartrique* nous paraît remplir cette condition.

J. N.

Expériences et observations sur l'éther sulfurique médicinal.

Par MM. J. Regnauld et Adrian.

Dans un précédent mémoire (1), nous avons démontré l'insuffisance des moyens employés pour apprécier la richesse de l'éther sulfurique. Nous avons été conduits par nos recherches successives à une méthode éthérométrique qui, grâce à deux essais densimétriques exécutés sur un même éther, permet de faire en un temps très-court une véritable analyse, et de connaître la composition d'un produit en éther, en alcool et en eau. Pour terminer, il reste à faire l'application des faits généraux que nous avons exposés à l'éther sulfurique considéré au point de vue de ses usages en pharmacie.

De l'éther sulfurique et de sa purification. — Les procédés réguliers de fabrication de l'éther sulfurique datent surtout des expériences fondamentales de M. Boullay (2), des travaux théoriques de M. Liebig (3) et des observations pratiques de M. Guibourt (4) et de Soubeiran (5). Les traités modernes de chimie et de pharmacie décrivent ces procédés dans toutes leurs phases avec des développements suffisants pour qu'il soit superflu de les reproduire de nouveau. Cependant depuis que la production de l'éther est sortie du domaine des opérations pharmaceutiques proprement dites, il n'est peut-être pas sans utilité d'examiner rapidement la nature des éthers obtenus dans l'industrie. Toutes les pharmacopées françaises mentionnent un éther médicinal; il est permis de penser que si cette expression ne s'applique pas à l'éther pur, elle convient seulement à un liquide dont la composition est toujours identique. D'après cela, il est important de

(1) *Journal de pharm. et de chim.*, mars 1864.
(2) *Journal de pharm.*, 1re série, t. I, p. 97.
(3) *Annales de chim. et phys.*, t. LIX, 2e série.
(4) *Pharmacopée raisonnée*, p. 655.
(5) *Journal de pharm.*, t. XXVI, 2e série.

connaître ce qu'est en réalité l'éther sulfurique sur lequel le pharmacien opère pour le priver des principes étrangers dont quelques-uns doivent être soigneusement éliminés avant que cette matière soit susceptible de recevoir une application thérapeutique.

Il est d'usage dans l'industrie de livrer l'éther offrant trois titres différents ; ces titres sont 65°, 62° et 56° de l'aréomètre de Baumé. On comprend que l'on ait adopté le premier titre (65° B.), qui correspond sensiblement à la densité de l'éther pur, et le troisième (56° B.), qui convient, s'il est bien défini, à un liquide éthéro-alcoolique nécessaire pour la préparation de solutions dont l'activité est le résultat du mélange de l'éther à des principes immédiats que l'alcool enlève mieux que lui aux bases médicamenteuses.

Mais c'est en vain que l'on cherche sur quel principe on s'est fondé pour le choix du titre (62° B.), qui est presque exclusivement adopté par les fabricants d'éther. Avant de procéder à nos expériences ultérieures sur la composition qu'il paraît convenable d'assigner à l'éther alcoolisé employé comme agent de dissolution, nous avons pensé qu'il était utile de nous rendre compte de la véritable composition des éthers du commerce. L'insuffisance du simple essai aréométrique a été prouvée antérieurement, mais l'analyse des produits commerciaux a été rendue facile grâce à la méthode et au tableau général dont nous avons donné la description.

Les liquides sur lesquels nous avons opéré étaient des éthers envoyés comme échantillons-types, et portaient le cachet de différents industriels à l'obligeance desquels nous devions de pouvoir faire cet examen. Les nombres inscrits dans le tableau suivant expriment les densités ou les degrés aréométriques à la température de + 15°.

Tableau B.

N^{os}.	Noms des Fabricants.	Provenance.	Densité avant le carb. de pot.	Densité après le carb. de pot.	Degré accusé.	Degré réel.	Réaction.
1	Clavel-Clavel.	Cordognon près Nîmes.	0,748	0,735	56° B.	58°,5	neutre.
2	*id.*	*id.*	0,733	0,725	62	62 ,5	acide.
3	Arnaud.	Pertuis (Vaucluse).	0,730	0,724	62	63 ,25	neutre.
4	*id.*	*id.*	0,743	0,731	56	60 ,00	*id.*
5	Vernet fils.	Poussan (Hérault).	0,731	0,724	60	63 ,00	*id.*
6	*id.*	*id.*	0,731	0,724	62	63 ,00	*id.*
7	Désespringalle.	Lille.	0,763	0,753	56	54 ,75	*id.*
8	*id.*	*id.*	0,741	0,734	60	60 ,25	*id.*
9	*id.*	*id.*	0,754	0,727	62	62 ,00	*id.*

De l'examen des résultats consignés dans le tableau B, on peut conclure que les éthers du commerce ont rarement une réaction acide. En effet, sur neuf échantillons, un seul a rougi le papier bleu de tournesol préalablement humecté. Mais si les procédés de préparation donnent facilement de l'éther neutre, les moyens employés pour vérifier le titre manquent de précision, puisque parmi ces échantillons, deux seulement possèdent la densité annoncée par le fabricant. On constate également un fait qu'il importe de noter comme un témoignage du vague qui a toujours plané sur la véritable composition de l'éther sulfurique médicinal. Les trois liquides livrés pour de l'éther à 56° B. et destinés à l'usage de la pharmacie, non-seulement n'offrent pas ce titre, mais la proportion d'alcool qu'ils renferment varie du simple au triple. En effet tandis que l'un de ces échantillons a fourni 11/100 d'alcool à 98 cent., l'autre en a donné 33/100.

Produits industriels.	Degré accusé.	Degré réel.	Proportion d'alcool à 98° cent.
Nos 1.	56°	58°,5	15/100
4.	56°	60°	11/100
7.	56°	54°,75	33/100

Des différences aussi considérables montrent la nécessité pour le pharmacien de composer lui-même l'éther médicinal dont il fait usage. Nous exposerons plus loin une série de tableaux à l'aide desquels il est facile de connaître la quantité d'alcool qu'il faut ajouter à un éther d'un titre supérieur pour le ramener à 56° B. avec une composition toujours identique. Mais avant d'aborder ce dernier point de notre travail, il n'est peut-être pas inutile de jeter un coup d'œil sur les procédés mis en usage pour rectifier l'éther obtenu dans l'industrie.

Rectification de l'éther sulfurique. — Dans la préparation de l'éther, l'alcool et l'acide sulfurique mélangés en proportions convenables, et chauffés dans un appareil distillatoire à une température déterminée, fournissent des liquides dont la composition varie pendant les périodes successives de l'opération.

Au début, on peut recueillir un mélange d'éther et d'alcool peu hydraté; plus tard la quantité d'eau augmente d'une façon appréciable, et vers la fin, dans le cas où la température s'élève trop, il se dégage de l'acide sulfureux et un liquide complexe que l'on désigne encore sous les noms anciens d'*huile de vin douce* ou d'*huile de vin pesante*. Ce liquide est constitué essentiellement par un mélange de sulfate d'éthyle et de plusieurs hydrocarbures isomères du gaz oléfiant (1). L'éther, l'alcool et l'eau sont les produits nécessaires des réactions ou mieux des conditions auxquelles on soumet le mélange. Les autres composés peuvent être considérés comme accidentels, mais leur génération dans

1) Gerhardt, *Chim. organ.*, t. II, p. 298.

l'industrie n'en est pas moins constante, et leur proportion seule est moindre et variable.

Pour les usages ordinaires de la pharmacie, les auteurs conseillent de rectifier l'éther en le mélangeant à une solution concentrée de soude ou de potasse. Les deux liquides sont maintenus en contact pendant quarante-huit heures environ, et l'on a soin de les agiter fréquemment et fortement. Pour un litre d'éther, il est nécessaire d'employer 60 grammes au moins d'une solution alcaline possédant une densité de 1,320 à + 15°. L'éther est ensuite décanté avec un siphon, et soumis à la distillation dans le bain-marie d'un alambic chauffé à l'eau ou à la vapeur. Une seconde rectification après digestion prolongée avec la même quantité de liqueur alcaline est prescrite par quelques praticiens pour enlever à l'éther toute réaction acide.

Les éthers du commerce étant chargés de produits hydrocarbonés volatils, quelquefois différents dans leur nature, mais toujours doués d'une odeur plus ou moins repoussante, ne peuvent pas en être dépouillés par les manipulations précédentes, M. Guibourt (1), le premier, a indiqué un procédé ingénieux et très-simple pour priver les éthers de ces composés nuisibles. Cette addition à la rectification simple consiste à placer dans le bain-marie avec l'éther décanté de dessus la soude 60 grammes pour 1,000 grammes d'huile d'amandes ou plus économiquement d'huile d'œillette. Ce moyen est très-efficace pour enlever à l'éther les hydrocarbures odorants qui le souillent. Mais, comme le dit Soubeiran (2), il ne suffit pas toujours lorsqu'on a affaire à des éthers laissant par l'évaporation une odeur infecte très-intense. On doit, pour mieux les retenir, doubler la dose d'huile, et interposer entre la cucurbite et le chapiteau de l'alambic une sorte de bain-marie percé de trous à son fond ; ce diaphragme est rempli de braise humectée avec de la lessive des savonniers. Les vapeurs d'éther, développées dès que l'on porte le liquide à l'ébullition, sont obligées de traverser cette couche absorbante avant de se condenser dans le système réfrigérant.

(1) *Loc. cit.*, p. 655.
(2) *Traité de pharm.*, t. II, p. 572. 6e édition.

En se conformant aux indications données par M. Guibourt et Soubeiran, et en suivant leurs prescriptions relatives au mode de condensation et de fractionnement des produits, on peut obtenir un éther parfaitement neutre et privé de toute matière infecte. Ces opérations, exécutées sur l'éther du commerce, changent à peine son titre. Voici des expériences à l'appui de ce fait.

Composition d'un éther du commerce avant la rectification sur l'huile.

Densité avant le carbonate de potasse.	0,734
— après —	0,728

d'où l'on déduit d'après le tableau A

Éther pur.	90,896
Alcool absolu.	7,746
Eau.	1,358
	100,000

44 litres de cet éther ont été mélangés à 4k,400 d'huile d'œil latte, et soumis à une distillation dont les produits ont été recueillis isolément par fractions de 1/5. Voici quelle a été la composition de ces liquides :

	1re partie	2e	3e	4e	5e
Éther pur. . . .	97,412	96,224	95,232	94,050	77,104
Alcool absolu. . .	1,949	2,917	3,889	4,851	20,087
Eau.	0,639	0,859	0,879	1,099	2,809

On voit que la quantité d'alcool qui a passé à la distillation augmente graduellement dans les quatre premiers cinquièmes du produit recueilli ; pour le dernier cinquième l'accroissement de la proportion d'alcool s'opère brusquement. Elle devient telle qu'elle surpasse même la quantité contenue dans le reste. Si l'on mélange à parties égales les produits de ces cinq distillations, et si l'on prend la densité avant et après l'action du carbonate de potasse, on trouve les mêmes nombres que pendant le liquide originel. D'où l'on peut conclure que dans l'opération, les proportions d'éther, d'alcool et d'eau n'ont pas été sensiblement modifiées.

Une fois que l'éther sulfurique de l'industrie est ramené à un

mélange d'éther, d'alcool et d'eau, on peut connaître le rapport exact de chacun de ces derniers principes par notre procédé éthérométrique. L'utilité d'un éther alcoolisé destiné aux usages de la pharmacie nous a décidés à faire les expériences propres à permettre d'exécuter des mélanges de densités et de composition fixées à l'avance. L'ensemble des tableaux qui vont suivre résume nos résultats; immédiatement après, on trouvera les explications nécessaires pour les appliquer.

Tableau I. — 65° B. = densité de 0,724 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 *centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant* 65° B. *pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.*

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME		COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS		COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
		d'éther	d'alcool		d'éther	d'alcool	
64	0,727	100	2,00	98,05 éther. 1,95 alcool.	141,89	3,06	97,88 2,12
63	0,731	*id.*	4,40	95,79 éther. 4,21 alcool.	138,62	7,02	95,18 4,82
62	0,735	*id.*	7,80	92,77 éther. 7,23 alcool.	134,25	12,05	91,77 8,23
61	0,738	*id.*	12,00	89,29 éther. 10,71 alcool.	129,22	17,85	87,87 12,13
60	0,742	*id.*	15,80	86,36 éther. 13,64 alcool.	124,98	22,75	84,61 15,39
59	0,746	*id.*	20,00	83,34 éther. 16,66 alcool.	120,60	27,78	81,28 18,72
58	0,750	*id.*	24,40	80,39 éther. 19,61 alcool.	116,34	32,69	78,07 21,93
57	0,754	*id.*	28,36	77,90 éther. 22,10 alcool.	112,73	36,85	75,37 24,63
56	0,758	*id.*	34,80	74,18 éther. 25,82 alcool.	106,55	43,05	71,19 28,81

Tableau II. — 64° B. = densité de 0,727 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 64° B. *pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.*

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME d'éther	VOLUME d'alcool	COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS d'éther	POIDS d'alcool	COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
63	0,731	100	2,69	97,38 éther. 2,62 alcool.	141,64	4,56	97,02 2,98
62	0,735	*id.*	4,80	95,42 éther. 4,58 alcool.	138,79	7,63	94,79 5,21
61	0,738	*id.*	8,40	92,26 éther, 7,74 alcool.	134,20	12,90	91,24 8,76
60	0,742	*id.*	12,00	88,66 éther. 11,34 alcool.	128,96	18,90	87,22 12,78
59	0,746	*id.*	18,00	84,75 éther. 15,25 alcool.	123,27	25,42	82,91 17,09
58	0,750	*id.*	21,99	81,97 éther. 18,03 alcool.	119,23	30,06	79,87 20,13
57	0,754	*id.*	26,74	78,90 éther. 21,10 alcool.	114,76	35,18	76,54 23,46
56	0,758	*id.*	30,40	76,62 éther. 23,38 alcool.	111,45	38,98	74,09 25,91

Tableau III. — 63° B. = densité de 0,731 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 63° B. *pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.*

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME d'éther	VOLUME d'alcool	COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS d'éther	POIDS d'alcool	COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
62	0,735	100	3,51	96,60 éther. 3,40 alcool.	141,21	5,66	96,15 3,85
61	0,738	*id.*	7,20	93,29 éther. 6,71 alcool.	136,38	11,18	92,43 7,57
60	0,742	*id.*	10,80	90,26 éther. 9,74 alcool.	131,96	16,24	89,05 10,95
59	0,746	*id.*	15,20	86,78 éther. 13,22 alcool.	126,87	22,04	85,20 14,80
58	0,750	*id.*	19,20	83,90 éther. 16,10 alcool.	122,66	26,84	82,05 17,95
57	0,754	*id.*	23,60	80,59 éther. 19,41 alcool.	117,82	32,36	78,46 21,54
56	0,758	*id.*	28,40	77,89 éther. 22,11 alcool.	113.87	36,86	75,55 24,45

Tableau IV. — 62° B. = densité de 0,735 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 62° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME		COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS		COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
		d'éther	d'alcool		d'éther	d'alcool	
61	0,738	100	3,73	96,40 éther. 3,60 alcool.	141,65	6,00	95,94 4,06
60	0,742	id	7,29	93,20 éther. 6,80 alcool.	139,94	11,33	92,36 7,64
59	0,746	id.	11.69	89,53 éther. 10,47 alcool.	131,55	17,55	88,23 11,77
58	0,750	id.	16,00	86,20 éther. 13,80 alcool.	126,66	23,01	84,63 15,37
57	0,754	id.	20,91	82,70 éther. 17,30 alcool.	121,51	28,81	80,82 19.18
56	0,758	id.	25,99	79,37 éther. 20,63 alcool.	116,62	34,40	77,23 22,77

Tableau V. — 61° B. = densité de 0,738 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 61° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME		COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties	POIDS		COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
		d'éther	d'alcool		d'éther	d'alcool	
60	0.742	100	4,60	95,60 éther. 4,40 alcool.	141,21	7,33	95,07 14,93
59	0,746	id.	8,79	91,92 éther. 8 08 alcool.	135,76	13,57	90,92 9,08
58	0,750	id.	12,32	89,03 éther. 10,97 alcool.	131,49	18,29	87,79 12,21
57	0,754	id.	16,33	85,96 éther. 14,04 alcool.	126,96	23,41	84,44 15,56
56	0,758	id.	20,80	82,79 éther. 17,21 alcool.	122,28	28,69	81,00 19,00

Tableau VI. — 60° B. = densité de 0,742 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 60° B. *pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.*

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME		COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS		COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
		d'éther	d'alcool		d'éther	d'alcool	
59	0,746	100	4,47	95,72 éther. 4,28 alcool.	142,10	7,13	95,23 4,77
58	0,750	*id.*	8,22	92,40 éther. 7,60 alcool.	137,17	12,67	91,55 8,45
57	0,754	*id.*	12,40	88,97 éther. 11,03 alcool.	132,08	18,38	87,79 12,21
56	0,758	*id.*	16,80	85,62 éther. 14,38 alcool.	127,11	23,97	84,14 15,86

Tableau VII. — 59° B = densité de 0,746 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 59° B. *pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.*

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME		COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties	POIDS		COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
		d'éther	d'alcool		d'éther	d'alcool	
58	0,750	100	3,45	96,66 éther. 3,34 alcool.	144,23	5,56	96,29 3,71
57	0,754	*id.*	7,20	93,29 éther. 6,71 alcool.	139,18	11,18	92,57 7,43
56	0,758	*id.*	12,80	88,66 éther. 11,34 alcool.	132,29	18,90	87,50 12,50

Tableau VIII. — 58° B. = densité de 0,750 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 *centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant* 58° B. *pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.*

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME d'éther	VOLUME d'alcool	COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS d'éther	POIDS d'alcool	COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
57	0,754	100	4,00	96,16 éther. 3,84 alcool.	144,24	6.40	95,76 4,24
56	0,758	*id.*	9,20	91,58 éther. 8,42 alcool.	137,37	14,04	90,73 9,27

Tableau IX. — 57° B = densité de 0,754 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 *centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant* 57° B. *pour obtenir de l'éther marquant* 56° B.

DEGRÉS du pèse-éther Baumé.	Densités.	VOLUME d'éther	VOLUME d'alcool	COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties.	POIDS d'éther	POIDS d'alcool	COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties.
56	0,758	100	3,89	96,25 éther. 3,75 alcool.	145,12	6,25	95,88 4,12

L'industrie livrant habituellement l'éther sulfurique à un titre plus élevé que celui adopté dans les préparations pharmaceutiques, il est nécessaire pour le ramener à une composition fixe d'y ajouter une certaine quantité d'alcool. On a signalé à plusieurs reprises la fâcheuse incertitude qui règne sur le sens qu'il convient d'attacher à l'expression si souvent employée d'éther médicinal à 56° B. Les doutes existant sur la composition type de ce liquide ne paraissent pouvoir être levés en partie que grâce à l'observation attentive des moyens généralement usités

dans les laboratoires pour amener à la densité de 0,758 = 56° B. l'éther du commerce convenablement rectifié par le pharmacien. D'après cette enquête, nous croyons que l'on peut admettre que l'éther médicinal est obtenu dans la majorité des cas, par une sorte de coupage de l'éther dit à 62° B. au moyen de l'alcool à 90° cent. = 36° Cart.

Partant de cette donnée et supposant, ce qui est indispensable, que l'opération doit être toujours faite à une même température, celle de + 15°, nous avons trouvé, par l'examen des nombres inscrits au tableau (A), que l'éther à 56° B. des pharmacopées françaises doit contenir pour 100 parties en volume.

Ether pur.	71,394
Alcool absolu.	25,746
Eau.	2,860

Pour plus de simplicité et avec une approximation suffisante, 720 parties d'éther pur et 280 parties d'alcool à 90° cent. pour 1 litre de liquide mesuré à + 15°.

Afin de préciser la manière de procéder en opérant sur un éther quelconque auquel on veut donner cette composition, supposons que l'on ait affaire à l'échantillon que nous avons rectifié sur l'huile. Ce produit possède, avons-nous dit, la densité de 0,734 avant l'action du carbonate de potasse, et celle de 0,728 après avoir subi l'influence de la déshydratation. Les données fournies par le tableau (A) indiquent qu'il présente la composition suivante :

Ether pur	100 — (7,904 + 1,20)	= 90,896
Alcool absolu	7,904 — 0,158. .	= 7,746
Eau.	1,200 + 0,158. . .	= 1,358

On commencera par ajouter à cet éther la quantité d'alcool ou d'eau nécessaire pour l'amener à n'être formé que d'éther et d'alcool à 90° cent. Dans le cas présent, la proportion d'eau étant trop grande, on doit augmenter celle d'alcool. 1,358 parties d'eau nécessiteraient 12,222 d'alcool, mais comme le mélange en renferme déjà 7,746, c'est 4,476 = 12,222 — 7,746 qu'il faut ajouter pour obtenir de l'alcool au titre de 90° cent. Après cette première opération, on doit procéder à une seconde

détermination de la richesse du mélange. Mais ce titre une fois connu, on trouve de suite dans l'un des tableaux ci-dessus, quelle est la quantité d'alcool à 90° cent. exigée pour lui donner la composition typique assignée à l'éther dit à 56° B.

Par cette opération, l'éther marquant primitivement 62° B. modifié par l'addition de 4,476 parties d'alcool, a fourni un liquide formé d'éther pur et d'alcool à 90° cent., dont la densité est 0,742 = 60° B. Le tableau (6) montre que si, à 85,62 parties de cet éther, on ajoute 14,38 parties d'alcool à 90° cent., on obtient un mélange marquant 56° B., et ne contenant que de l'éther pur et de l'alcool à 90° cent. dans le rapport précédemment indiqué.

On voit, par cet exemple, qu'en partant d'un éther quelconque, les essais qu'il faut exécuter pour le ramener à un titre inférieur correspondant à une composition déterminée, sont assez compliqués pour que l'on ne s'astreigne pas volontiers à résoudre ce problème. Nous pensons qu'il est préférable, en conséquence, de recourir à une purification plus avancée de l'éther à 62° B. Dans la distillation avec l'huile, les quatre premiers cinquièmes du produit seront seuls recueillis, le dernier cinquième sera reçu à part pour une opération subséquente. On lavera les premiers produits condensés, d'abord avec la moitié de leur volume d'eau, puis, après décantation, avec le double de leur volume du même liquide. La couche d'éther sera décantée, après un repos suffisamment prolongé, et mise en contact pendant vingt-quatre heures au moins avec le vingtième de son poids d'un mélange à parties égales de chlorure de calcium fondu et de chaux vive finement pulvérisés. On distillera au bain-marie et l'on recueillera les neuf premiers dixièmes du liquide introduit dans l'alambic.

Le produit ainsi obtenu offre à + 15° une densité comprise entre 0,720 et 0,724; et l'on peut le considérer comme correspondant à peu près à l'éther dit à 65° B. Le tableau n° 1 donne l'indication soit en volume, soit en poids d'alcool à 90° cent. qu'il faut ajouter à cet éther pour l'amener immédiatement à tous les titres inférieurs jusqu'à 56° B. = 0,758 (1).

---

(1) 1° On trouve facilement dans l'industrie un éther à 65° B, dont le

D'après les nombreuses expériences auxquelles nous nous sommes livrés, nous pensons que pour les besoins de la pharmacie on ne devrait admettre que deux sortes d'éther sulfurique : 1° l'éther type d'une densité de 0,720 à 0,722; 2° l'éther à 0,758 = 56° B.

Le premier servirait à la préparation du second conformément aux indications du tableau (I). Du reste il sera toujours facile, à l'aide de la série entière des tableaux, de composer des mélanges éthéro-alcooliques de densité et de constitution connues.

En résumé, ce mémoire contient :

1° Plusieurs essais éthérométriques des éthers livrés par l'industrie;

2° Une étude sur la rectification et la purification de l'éther sulfurique;

3° Une détermination analytique de l'éther médicinal faible dit à 56° B;

4° Des résultats numériques disposés méthodiquement dans des tableaux qui permettent d'obtenir des mélanges éthéro-alcooliques d'une densité et d'une composition fixes.

Étude sur l'acide chlorhydrique arsénifère du commerce.

Par M. Auguste Houzeau.

Depuis l'emploi des pyrites de fer dans la fabrication de l'acide sulfurique, on sait que la teneur de cet acide en arsenic a beau-

---

prix n'est pas très-élevé et qui pourrait après une simple rectification sur l'huile être avantageusement utilisé dans l'officine du pharmacien.

2° Quant à l'éther pur et absolument privé d'alcool qui a servi aux expériences mentionnées dans nos deux mémoires, il a été obtenu en soumettant le liquide dont nous venons de décrire la rectification, à une dernière distillation sur le sodium, après vingt-quatre heures de contact et d'agitation avec des fragments de ce métal.

Cet éther sulfurique bout à + 35°6 sous la pression de 0,760; sa densité = 0,720 à + 15°. Il ne dégage pas d'hydrogène au contact du sodium à la température ordinaire, et ne prend aucune coloration par l'addition du et d'a niline solide. La moindre trace d'alcool fait immédiatement apparaître la teinte violette que ce produit donne avec tant d'énergie à tous les véhicules liquides qui le dissolvent. Ce dernier caractère nous a été indiqué par M. Léon Foucault qui le premier paraît avoir observé que le violet d'aniline est absolument insoluble dans l'éther pur.

coup augmenté, et, par une conséquence fort naturelle, les produits industriels préparés avec le vitriol ont vu également s'élever la proportion du principe arsenical qu'ils peuvent entraîner. Tel est principalement le cas pour l'acide chlorhydrique. Mais le nombre très-restreint des dosages auxquels l'arsenic de cet acide a été soumis et surtout leur discordance, puis la contradiction non moins grande des chimistes les plus distingués relativement à l'état sous lequel cet arsenic s'y rencontre (1), et enfin l'inefficacité ou la complication de la seule méthode connue pour le purifier, étaient autant de raisons qui militaient en faveur d'un nouvel examen de la question : c'est ce que j'ai essayé d'accomplir dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie. Mon travail, exécuté dans le laboratoire de l'école des sciences de Rouen, se divise en trois parties, qui correspondent chacune à un des problèmes suivants :

1° Déterminer la teneur en arsenic de l'acide chlorhydrique du commerce ;

2° Préciser la forme sous laquelle l'arsenic y existe ;

3° Donner une nouvelle méthode simple et rapide de purification de cet acide.

I. *Détermination de la teneur de l'acide chlorhydrique en arsenic.*

Il résulte des dosages opérés par la méthode qui est décrite dans mon mémoire, que les échantillons d'acide arsénifère du commerce qui m'ont été remis contiennent en moyenne 0 gr. 1 de chlorure d'arsenic par kilogramme.

---

(1) Les uns admettent que l'acide commercial contient de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, opinion justifiée pour ainsi dire par les travaux de Gay-Lussac sur l'essai des chlorures décolorants et dans lequel l'illustre chimiste considère sa liqueur comme une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux (Gay-Lussac, H. Rose, Pelouze et Frémy, *Traités de chimie*, article *Acide chlorhydrique*). Les autres au contraire, considèrent le principe arsenical comme s'y trouvant à l'état de chlorure (Dupasquier, *Mémoire sur la présence de l'arsenic dans certains acides chlorhydriques du commerce. Journal de Pharmacie*, décembre, 1841, page 717 ; Berzelius, MM. Malaguti et Wurtz, *Traités de chimie*, article *Acide chlorhydrique*).

Mes devanciers dans cette question avaient trouvé :

	Chlorure d'arsenic.
Acide analysé par M. Dupasquier (1841) par kilogr. . .	1,830
Acide analysé par MM. Filhol et Lacassin (1863). . . .	2,194
autre acide.	4,057
autre acide.	9,304

En admettant seulement le résultat de mes analyses, on voit, d'après la production française de cet acide estimée annuellement par M. Payen à environ 70 millions de kilogrammes, qu'il est versé chaque année dans la circulation, d'après la substitution des pyrites au soufre de Sicile, la masse importante de 7,000 kilogr. de chlorure d'arsenic en grande partie disséminée sous forme occulte, et à l'état de produits variés, dans les pharmacies, les laboratoires de chimie, les ateliers du teinturier et de l'imprimeur, dans les distilleries de grains et même dans les fermes, ainsi que M. Lhote l'établira prochainement.

On comprend donc l'intérêt que devait présenter la recherche d'un procédé de purification de cet acide, pouvant à la fois le débarrasser d'un agent toxique fort dangereux et rendre disponible pour l'industrie une matière, l'arsenic, actuellement perdue, et dont l'un des composés, l'acide arsénique, est fort recherché en ce moment pour la préparation de certaines matières colorantes extraites du goudron.

II. *Etat sous lequel l'arsenic se trouve dans l'acide chlorhydrique du commerce.*

Il était également utile de savoir si, dans l'acide muriatique du commerce, l'arsenic s'y rencontrait, à la température ordinaire, sous forme d'acide arsénieux ou de chlorure, le problème ayant été résolu par Dupasquier pour l'acide chaud.

Dans cette intention, j'ai soumis à une évaporation dans le vide sec, obtenu avec des fragments de soude fondue, à la température ordinaire (15°), de l'acide chlorhydrique concentré ou faible.

Le résidu fixe, essayé à l'appareil de Marsh ou par l'hydrogène sulfuré, ne m'a jamais offert de traces d'arsenic.

En dissolvant, dans un volume donné d'acide chlorhydrique non arsénifère, un poids connu d'acide arsénieux, je n'ai jamais

pu également retrouver d'arsenic dans le résidu de l'évaporation dans le vide sec à 15° : donc l'arsenic s'était dégagé sous forme de chlorure.

Exemple :

	gr.
Tare de la capsule.	16,583
Acide arsénieux employé.	0,05
Acide muriatique fumant ajouté.	7^{cc}

	gr.
Poids de la capsule et du résidu fixe après l'évaporation. . .	16,585
à déduire le poids de la capsule.	16,583
d'où résidu fixe non-arsénifère.	0,002

Le résultat est encore le même quand on opère avec de l'acide dilué. Ces faits, confirmés indirectement aussi par la plus grande solubilité de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau, semblent donc indiquer la conversion en chlorure de ce composé oxygéné dès son contact avec l'acide hydrochlorique. A cet égard, l'acide arsenical se comporte, vis-à-vis de l'hydracide, comme un véritable oxyde métallique. C'est donc à l'état de chlorure ($As\,Cl^3$) que l'arsenic paraît exister dans les acides chlorhydriques du commerce préparés avec du vitriol arsénifère.

Il s'agissait de savoir ensuite par quel moyen rapide et sûr on pourrait séparer l'acide hydrochlorique du chlorure d'arsenic qu'il contient. C'est en transformant ce dernier en acide arsénique par le chlore ou par une substance comme le chlorate de potasse, capable d'en produire au contact de l'acide muriatique, qu'on obtient ce résultat, d'après l'équivalence suivante :

$$\underbrace{2\,As\,Cl^3}_{\text{Chlorure d'arsenic.}} + 4\,Cl + 10\,HO = \underbrace{2\,As\,O^5}_{\text{Acide arsénique.}} + 10\,H\,Cl.$$

Seulement, pour éviter une réduction ultérieure de l'acide arsénique par l'acide hydrochlorique bouillant, la distillation de l'hydracide doit toujours s'opérer en présence d'un excès de chlore.

III. *Purification de l'acide chlorhydrique arsénifère.*

Préparation de l'acide faible. — Il suffit de faire bouillir l'acide arsénifère du commerce dans une fiole à fond plat, jus-

qu'à réduction aux deux tiers du volume primitif de l'acide. Quand on ne cherche pas à recueillir le gaz chlorhydrique qui se dégage, tout l'arsenic l'accompagne aisément sous forme de chlorure (As Cl^3), et le liquide qui reste dans la fiole n'est plus arsénifère.

Trois litres d'acide du commerce traités de cette manière fournissent en moins de trois heures deux litres d'acide faible privé d'arsenic.

Préparation de l'acide fumant. — L'appareil employé dans cette préparation se compose d'une fiole à fond plat de 6 litres de capacité dans laquelle on verse tout d'abord 3 litres d'acide arsénifère additionné de $0^{gr},53$ de chlorate de potasse en poudre ($0^{gr},1$ par litre). On adapte ensuite au goulot de la fiole un bouchon de liége percé de deux trous qui donnent passage l'un à un tube de sûreté droit et fort, et l'autre à un tube d'un plus grand diamètre (diamètre des tubes à analyse organique) long de $0^{m},5$ et faisant pour ainsi dire office d'allonge verticale. Ce tube allongé est à peine effilé à sa partie inférieure. On le remplit de rognures de cuivre rouge très-faiblement tassées (environ 100 gr.) jusqu'à $0^{m},07$ au-dessous de son orifice supérieur qu'on remplit presque entièrement d'amiante ou de verre concassé; la plus grande partie de ce tube plonge dans le goulot de la fiole de façon à présenter un grand développement de surface à l'action calorifique de la vapeur chlorhydrique. En traversant cette colonne métallique, le gaz acide se dépouille de son chlore et arrive pur dans l'eau destinée à le dissoudre. Le tube allonge est donc muni à sa partie supérieure d'un tube abducteur qui dirige le gaz dans son récipient.

Le mode opératoire se comprend aisément; en portant à l'ébullition l'acide on complète la transformation du chlorure d'arsenic en acide arsénique fixe. Par la décomposition du chlorate de potasse le chlore en excès est entraîné avec le gaz chlorhydrique humide à travers le cuivre qui l'absorbe de préférence à l'acide pour lequel son affinité est bien moins grande. Le chlorure de cuivre retombe dans la fiole sous forme de dissolution, tandis que l'acide chlorhydrique gazeux va se condenser dans de l'eau distillée. Mais comme il est important, ainsi qu'on l'a déjà vu, qu'il y ait toujours au sein de l'acide

en ébullition un léger excès de chlore pour empêcher la réduction de l'acide arsénique, on fait arriver par le tube de sûreté, qui ne doit plonger que de 3 à 5 cent. dans le liquide, un courant constant d'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse dans une proportion décuple de l'acide primitif, de manière à entretenir ainsi toujours un léger excès de chlore et à alimenter en même temps la fiole avec de nouvelles quantités de gaz chlorhydrique à purifier. En général, la proportion d'acide liquide ainsi ajouté doit être plus forte que celle qui passe à la distillation, autrement on pourrait craindre de ne pas lui fournir assez de chlore.

Quand l'expérience a été bien conduite, l'acide chlorhydrique condensé ne contient ni arsenic ni chlore (1).

En modifiant cet appareil conformément aux indications insérées dans le mémoire, on transforme la préparation intermittente de l'acide chlorhydrique pur en une préparation continue, sans perte sensible d'acide. L'appareil peut alors être appliqué dans l'industrie.

En terminant, je me fais un devoir de signaler à l'Académie l'intelligent concours que m'a prêté dans ce travail M. Adolphe Renard, l'un des élèves du laboratoire de chimie de l'École des sciences de Rouen.

Observations sur la conservation de l'eau dans les caisses en fer zingué.

Par M. Roux, pharmacien de la marine à Rochefort.

Conformément à une décision de M. le vice-amiral, préfet maritime, à la date du 30 juillet 1863, nous avons été chargé, à Rochefort, d'étudier l'influence de l'eau sur les caisses en tôle

(1) En se conformant aux indications de MM. Bussy et Buignet dont j'ai eu l'occasion de reconnaître à plusieurs reprises la parfaite exactitude, on peut aisément purifier l'acide sulfurique du commerce de son principe arsenical et obtenir encore, comme on le sait, avec cet acide et le sel marin de l'acide chlorhydrique pur.



zinguée et de nous assurer si l'action de ce liquide donne naissance à des composés nuisibles pour la santé des équipages.

Nous avons pensé que des expériences variées pourraient permettre d'élucider cette question, et, dans ce but, nous avons demandé l'autorisation de faire préparer dans les ateliers du génie maritime, trois caisses à eau en tôle galvanisée, de la capacité de 100 litres chacune. Ces appareils ont été remplis, le premier, d'eau pure fournie par la distillation de l'eau de mer, le deuxième d'eau de source et le troisième d'eau de rivière. Les deux derniers ont été placés et surveillés au laboratoire de chimie, du 1er novembre 1863 au 1er mars 1864. Le premier a été mis pendant le même laps de temps à bord de *la Canonnière*, qui fait le service du port à l'île d'Aix.

Au moment où ces expériences étaient entreprises, nous procédions à des recherches parallèles en soumettant des plaques de fer zingué au contact de l'eau distillée, de l'eau de source et de l'eau de rivière. Ces plaques de 6 millimètres d'épaisseur sur 185 millimètres de hauteur et 153 millimètres de largeur, ont été disposées dans des bocaux à large ouverture et plongées dans l'eau, du 20 août 1863 au 1er mars 1864. Nous avons conservé dans un lieu sec, pour être comparée aux lames mises en expérience, une plaque de fer zingué, dont les dimensions et la préparation étaient semblables aux premières. Enfin, nous avons complété ces essais, en immergeant dans de l'eau de source et de l'eau distillée, des lames de zinc d'un poids déterminé.

Le 15 mars 1864, nous avons examiné les résultats des diverses expériences que nous avions faites. En retirant les lames de zinc plongées dans l'eau de source et l'eau distillée, nous avons reconnu que le métal était sensiblement attaqué par ces liquides; seulement l'altération produite en présence de l'eau distillée, était plus considérable et plus énergique que celle développée dans l'eau de source.

Cette différence d'action, anciennement constatée sur le plomb, est due à l'acide carbonique contenu dans les eaux distillées préparées avec des eaux de source, dont les bicarbonates terreux sont décomposés sous l'influence de la chaleur.

L'eau de source et l'eau distillée, livrées à l'action du zinc,

s'étaient troublées d'une manière sensible et avaient fini par laisser déposer une couche blanchâtre, dans laquelle l'emploi du microscope permettait de distinguer des aiguilles transparentes et des prismes rhomboïdaux d'oxyde et de carbonate de zinc.

Ce premier essai permettait de prévoir la nature des altérations que le fer galvanisé devait avoir subies dans les autres expériences. En examinant en effet, le vase qui contenait la plaque de fer zingué et l'eau distillée, nous avons reconnu que la partie inférieure était recouverte d'une zone grisâtre, floconneuse et assez épaisse d'oxyde de zinc hydraté et carbonaté, correspondant à 270 milligrammes d'oxyde par litre de liquide. Le prisme de fer zingué, du poids de 1702 grammes, qui avait été employé, et dont la surface offrait primitivement une teinte homogène, était jaspé de gris et de blanc, parsemé de taches brunâtres correspondant aux points où le fer avait été mis à nu, et de raies blanchâtres formées de zinc oxydé et carbonaté. L'altération était moins avancée sur la plaque de fer zingué soumise à l'influence de l'eau de source. Le fond du vase était cependant occupé par des flocons lanugineux et grisâtres dénotant une incontestable altération du zinc.

L'expérience entreprise sur l'eau de rivière était plus décisive encore. Le métal, sillonné dans divers endroits de teintes grises et brunes, recouvrait une couche blanchâtre et assez épaisse d'oxyde de zinc. L'eau de rivière employée renfermant une assez forte proportion d'air et de chlorure sodique, il nous a paru rationnel d'attribuer l'action plus énergique de ce liquide à la présence du sel. Cette manière de voir est confirmée par les recherches faites au port de Brest de 1840 à 1842. Une commission, nommée par le ministre de la marine, pour examiner les propriétés du fer galvanisé, reconnut dans une de ses expériences que de l'eau de mer conservée dans des caisses en tôle zinguée, s'était chargée au bout de trois mois, d'une forte proportion d'oxyde de zinc; la quantité s'élevait à 1gr,35 par litre de liquide. Or, comme l'eau dont on fait usage à bord des navires est généralement puisée aux sources qui avoisinent la mer, et que ce liquide renferme fréquemment du chlorure de sodium, il est facile de prévoir son influence sur les vases en fer zingué dans lesquels on le conserverait. Du zinc placé dans de l'eau

distillée bouillie ne s'altère pas si le flacon est bouché avec soin. En mettant dans un vase semblable de l'eau distillée bouillie, tenant en dissolution 15 centigrammes de chlorure de sodium, l'altération du métal se manifeste au bout de quelque temps.

Nous avons ensuite porté notre attention sur les trois caisses en fer galvanisé, dans lesquelles on avait placé, durant plusieurs mois, l'eau de diverses provenances. Ces récipients ne présentaient aucune altération à l'extérieur. Ils offraient à l'intérieur des taches brunes dénotant l'usure assez avancée du zinc qui en vernissait les parois. Le couvercle était tapissé en dedans d'une couche d'oxyde. L'eau de source, placée dans un de ces vases, renfermait par litres 44 milligrammes d'oxyde de zinc et 3 milligrammes d'oxyde de fer. L'eau distillée conservée dans une autre caisse parfaitement pleine, provenait des appareils distillatoires du port, alimentés par l'eau de mer. Ce liquide, recueilli après vingt-quatre heures de chauffage, ne contenait que des traces d'air et d'acide carbonique; aussi son influence sur les parois zinguées s'était-elle traduite par une action beaucoup plus faible que celle exercée par l'eau de source. L'analyse a cependant constaté dans un litre de cette eau 19 milligrammes d'oxyde de zinc et 43 milligrammes d'oxyde de fer.

La troisième caisse renfermait de l'eau de rivière, qui avait attaqué le zinc avec autant d'énergie que les plaques galvanisées. Ce liquide devenait laiteux par l'agitation; livré au repos, il abandonnait un volumineux précipité blanchâtre d'oxyde et de carbonate de zinc. Un litre de cette eau contenait $0^{gr},394$ d'oxyde de zinc et $0^{gr},053$ d'oxyde de fer.

En résumé, l'eau mise en présence du fer galvanisé attaque le zinc d'une manière sensible. Cette influence varie suivant sa nature et sa provenance. Assez faible avec l'eau distillée ne renfermant que de minimes proportions d'air et d'acide carbonique, elle est plus énergique avec l'eau de source du grès vert, plus forte encore avec l'eau distillée contenant de l'acide carbonique fourni par la décomposition des bicarbonates terreux. Enfin, elle présente un maximum d'intensité avec l'eau de rivière (eau de la Charente) tenant en dissolution une notable quantité d'air et de chlorure sodique.

L'action de l'eau sur la tôle galvanisée est indiquée dans le tableau suivant :

EAUX EMPLOYÉES.	QUANTITÉS d'eau.	OXYDE de zinc.	OXYDE de fer.
Eau distillée fournie par l'eau de mer et recueillie après 24 heures de chauffage.	1 litre	0gr,119mill	0gr,00043
Eau distillée fournie par l'eau de source du Grès-Vert.	1 litre	0gr,270	0gr,021
Eau de source du Grès-Vert, reçue à l'hôpital et contenant 0gr,119mill. de chlorure de sodium.	1 litre	0gr,044	0gr,003
Eau de la Charente, reçue à l'hôpital le 1er novembre et contenant 0gr,136mill. de chlorure de sodium.	1 litre	0gr,394	0gr,053

Les proportions d'oxyde de zinc, signalées par les analyses précédentes dans l'eau conservée sur le fer galvanisé, nous paraissent suffisantes pour considérer ce liquide comme impropre aux usages économiques. Dans l'opinion de tous les chimistes, l'eau potable doit être parfaitement claire, limpide, inodore, insipide, convenablement aérée, privée de matières organiques; elle ne doit pas renfermer au delà de 0gr,30 à 0gr,40 de principes salins. Or l'eau renfermée dans les caisses en tôle zinguée ne présente pas les conditions indiquées ci-dessus. Elle est trouble, et contient en suspension une matière étrangère dont l'action sur l'économie animale ne peut être sans effet. L'oxyde et le carbonate de zinc, en se dissolvant dans les acides de l'estomac (lactique, acétique, fournis par le suc gastrique ou l'acte de la digestion), peuvent donner naissance à des sels dont l'innocuité est contestable, puisque la plupart des préparations de zinc sont astringentes, émétiques ou caustiques.

Si l'on se rappelle que le sulfate de zinc est un médicament

tres-énergique, que l'acétate de zinc est astringent, que le chlorure de zinc est un caustique puissant, que l'azotate est un antiseptique d'une rare énergie, on comprendra que la prudence et les règles de l'hygiène ordonnent de proscrire l'emploi d'une eau dans laquelle peut nager le germe d'un poison.

Dans une série d'expériences que nous avons entreprises, nous avons reconnu que l'oxyde et le carbonate de zinc purs agissent avec assez de force sur les animaux. Cinquante centigrammes d'oxyde de zinc, provenant de la décomposition de l'azotate et du sulfate par un alcali, ont été donnés à un petit chien : ce produit a déterminé des vomissements une ou deux heures après son administration. Deux expériences ont présenté le même résultat. Cinquante centigrammes de carbonate de zinc, retirés d'une caisse à eau, ont produit un effet semblable sur un chat. La même dose d'oxyde, fourni par la calcination du zinc au contact de l'air, a encore amené des vomissements; seulement, ils n'ont été observés que cinq heures après l'ingestion du produit. Un chien du marais, à demi sauvage, de taille moyenne, robuste, a vomi abondamment quatre heures après avoir pris un gramme d'oxyde de zinc anhydre, mêlé à de la viande. Un gramme de carbonate de zinc, provenant d'une caisse à eau, a déterminé de la diarrhée; et deux grammes du même composé ont agi comme un puissant émétique sur ce chien.

En supposant que de faibles proportions d'oxyde et de carbonate de zinc, introduites dans l'organisme, ne déterminent pas immédiatement des accidents, on peut craindre qu'avec le temps ces molécules métalliques, enfouies ou localisées dans un organe, ne dénotent leur présence par des effets plus ou moins graves, comme cela a lieu pour le plomb et autres métaux absorbés à l'état d'extrême dilution. A ces observations faites sur des animaux, on peut ajouter celles que M. Maisonneuve, professeur de matière médicale à Rochefort, a recueillies dans son service.

Le nommé Porte, âgé de trente-deux ans, soldat d'infanterie de marine, atteint d'épilepsie, est entré le 28 juin 1864 à la salle 10. Ce malade a pris de l'oxyde de zinc pur, à partir du 29 juillet; la dose a varié de 0,50 à 1 gramme. Le 31 juillet, le sujet accusait une sensation de chaleur à l'épigastre. Le 3 août,

la douleur augmentait et de la céphalalgie se manifestait durant la nuit. Le 4, on remarquait de l'agitation et du malaise nocturnes. Enfin, le 5 août, Porte demandait à ne plus prendre des pilules d'oxyde de zinc, à cause de la douleur qu'il éprouvait à l'estomac.

Le 10 août, les accidents, qui s'étaient calmés depuis que l'on avait suspendu l'usage du zinc, reparaissaient après une nouvelle administration du médicament à la dose de 0,70 à 1 gramme. Le malade se plaignait surtout d'une violente céphalalgie nocturne. Le 15 août, la gastralgie étant très-intense, la préparation du zinc dut être suspendue. Depuis cette époque, les douleurs épigastriques ayant diminué peu à peu, le malade revint à son état normal. Sur ce sujet, l'oxyde de zinc provenant de la calcination du zinc au contact de l'air, avait été administré durant la vacuité de l'estomac, une heure avant le repas.

Un autre malade, nommé Mégis, matelot, âgé de trente-deux ans, atteint d'épilepsie depuis trois ans, a éprouvé des effets semblables en prenant de l'oxyde de zinc à la dose de 0,60 à 1^{gr},20. Ce médicament était donné durant le repas, mélangé aux aliments de manière à le solubiliser par le suc gastrique et le rendre plus facilement absorbable. L'administration de l'oxyde, provenant de la décomposition du sulfate de zinc par un alcali, a commencé le 10 septembre 1864. Du 10 au 19, on ne remarque aucun effet physiologique. Le 19, on observe de la pesanteur à l'estomac, des vertiges et de la céphalalgie. Le 27, la gastralgie augmente, suivie de coliques après les repas; la céphalalgie est accompagnée d'agitation et d'une transpiration abondante. Le 28, ces phénomènes sont encore plus prononcés. On suspend le médicament le 29; les accidents persistent le 30. Le 1er octobre, l'agitation et la céphalalgie nocturnes cessent, la gastralgie diminue jusqu'au 9 octobre, époque à laquelle le malade est obligé de sortir de l'hôpital. Le nommé Mégis avait déjà pris, l'année dernière, de l'oxyde de zinc, et l'administration de ce médicament avait dû être suspendue à cause des douleurs d'estomac, des nausées et des vomissements qu'il avait déterminés.

Ces observations, faites par un médecin distingué de notre école, démontrent que l'innocuité de l'oxyde de zinc est loin

d'être prouvée. Si le zinc ne produit par lui-même aucune action toxique, ce qui est douteux, on ne peut en dire autant des métaux qui l'accompagnent toujours dans le commerce, et parmi lesquels se trouvent le plomb, le cuivre (nous ne mentionnons pas l'arsenic, qui, d'après M. Schaeuffele, se trouve mêlé au zinc de France dans les proportions de 0^{gr},0042 par kilogr. de zinc).

D'après ces faits, il nous paraît prudent de proscrire, à bord des navires, l'usage des appareils en fer galvanisé pour la conservation de l'eau.

M. le ministre de la marine a sanctionné ces observations en ordonnant de maintenir les prescriptions de sa circulaire du 16 octobre 1858, relativement au non-emploi des caisses en fer zingué.

Pierre BAYEN, chimiste.

1725—1798.

ÉTUDE BIOGRAPHIQUE (1).

Par M. P. A. Cap.

« Les plus belles vies sont, à mon gré, celles
« qui se rangent au modèle commun et humain,
« avecques ordre, mais sans miracle et sans
« extravagances. »
(Montaigne, *Essais*, liv. I, chap. XIII.)

I.

A côté des savants oubliés ou méconnus, à côté des hommes dévoués et courageux qui moururent victimes de leur zèle pour la science, il faut placer les savants consciencieux et modestes qui, dédaigneux de la renommée ou satisfaits de leur humble gloire, surent se contenter de ces joies naïves, mais profondes, que donne à l'homme d'études la conquête de quelques vérités utiles. Toutefois, s'ils ne laissèrent après eux qu'une mémoire trop au-dessous de leurs mérites, si leurs découvertes n'eurent pas le retentissement qui leur était dû, ou si elles ont été fata-

(1) Lue à la séance de rentrée de l'École supérieure et de la Société de pharmacie de Paris réunies, le 9 novembre 1864.

lement absorbées par l'éclat de travaux plus récents et plus célèbres, il est du devoir de l'histoire scientifique de constater la part réelle qu'ils ont prise au développement général du savoir, de signaler ce que la science doit à leur initiative et d'établir nettement leurs droits à nos souvenirs reconnaissants.

Cette justice, messieurs, j'essayerai de la rendre à un homme que quelques-uns de nous pourraient avoir connu, car il a vécu jusqu'à la fin du dernier siècle, mais que beaucoup d'autres ont oublié, bien qu'il ait fait faire à la chimie un pas considérable en portant les premiers coups à une doctrine qui avait dominé la science pendant près d'un siècle : doctrine ingénieuse, mais purement imaginaire, qui finit par céder à la toute-puissance de faits nouveaux, irrécusables, en un mot à la réforme de Lavoisier qui en fut le lumineux corollaire, mais dont une découverte de Bayen fut évidemment le premier point de départ.

On sait que la découverte de l'oxygène remonte aux trente dernières années du XVIIIe siècle, et que les chimistes de plusieurs nations concoururent, presqu'au même moment, à ce grand événement scientifique. Parmi eux on en distingue quatre : 1° Pierre *Bayen*, qui, après avoir montré que l'on peut réduire les chaux métalliques sans l'intermédiaire du charbon, recueillit le premier un gaz qui n'était pas de l'air fixe, dont il mesura le volume et dont il évalua le poids spécifique ; 2° *Priestley*, qui obtint le même gaz en faisant agir des étincelles électriques sur le minium, et le nomma *air déphlogistiqué ;* 3° *Scheele*, qui, l'ayant retiré du manganèse par l'acide sulfurique et par la chaleur, reconnut qu'il activait la combustion et le nomma *air du feu ;* 4° enfin *Lavoisier*, qui, en rapprochant tous ses caractères, en tira des conséquences générales, applicables à la plupart des phénomènes chimiques, qui le nomma d'abord *air vital*, et plus tard *oxygène*, parce qu'il le regarda comme le principe de toute acidité.

On comprend la haute importance d'une pareille découverte qui renouvela tout l'ensemble de la doctrine chimique, et tout l'intérêt que l'histoire de la science doit attacher à reconnaître à qui appartient sa priorité, comme à préciser les circonstances qui entourèrent son apparition. Tel est le point que j'ai essayé d'établir dans un travail que j'ai communiqué récemment à

l'Académie des sciences (1). L'objet que je me propose aujourd'hui est particulièrement de rappeler la mémoire du chimiste, du Français auquel on doit évidemment la première expérience qui conduisit à ce grand résultat, de Pierre Bayen qui souleva le premier contre la doctrine du phlogistique des objections irréfutables, qui fut pendant quarante ans à la tête de notre pharmacie militaire, mais surtout d'éveiller le souvenir d'un homme de bien et d'honneur, aussi recommandable par son savoir que par ses vertus, par sa simplicité et sa modestie que par son intégrité et son désintéressement.

Pierre BAYEN naquit à Châlons-sur-Marne en 1725. Il appartenait à une famille honnête et placée dans cette condition de fortune qui oblige, comme on l'a dit, à embrasser une profession, mais qui permet de la choisir (2). Il perdit ses parents de bonne heure. Après la mort de sa mère, il resta sous la surveillance d'une sœur plus âgée que lui de quinze ans, qui exerça à son égard une tutelle aussi intelligente que dévouée. Elle lui apprit à lire, à écrire, à compter, et déposa dans son âme le germe des vertus qu'elle possédait elle-même : l'amour de l'ordre, le goût du travail, le sentiment de la justice, la tempérance, l'économie, l'inflexible probité. C'était une sorte de patrimoine, une propriété

---

(1) Ce travail figure dans le numéro de janvier 1865 de ce journal, pages 43 à 52.

(2) Son père était boulanger et demeurait sur la paroisse Saint-Loup, dont il était marguillier. Sa mère se nommait Françoise Legentil. Pierre Bayen était le plus jeune de leurs sept enfants. Il avait douze ans quand sa mère mourut (12 mars 1737), et près de dix-sept ans lorsqu'il perdit son père (21 octobre 1741), ce qui contredit un peu les assertions de Parmentier, relativement à sa biographie et à celle de sa famille. C'est sans doute sa sœur aînée, Anne Bayen, née en 1710, qui se voua à remplacer sa mère, en commençant son éducation. Une autre de ses sœurs, Antoinette Bayen, née en 1714, épousa en 1742 Joseph Malatret, aussi boulanger, qui fut le père du pharmacien militaire Malatret, l'éditeur des *Opuscules chimiques* de son oncle Pierre Bayen.

Je dois ces détails à M. Hippolyte Faure, pharmacien à Châlons-sur-Marne, qui, sur ma demande, a bien voulu faire de longues recherches dans les archives de cette ville, et a recueilli de nombreux documents à ce sujet. Il est même parvenu à découvrir la maison dans laquelle est né Pierre Bayen, et sa ville natale voudra sans doute qu'un marbre commémoratif rappelle cette circonstance honorable pour le chef-lieu du département de la Marne.

de famille qu'elle voulut partager avec lui. Il se souvint toujours des soins dont il fut alors l'objet, et en conserva jusqu'à ses derniers moments la plus vive reconnaissance. Sa mémoire et son cœur ne furent jamais ingrats.

Parvenu à l'âge où sa sœur ne pouvait pousser plus loin son éducation, il fut placé au collége de Troyes, où il suivit régulièrement et avec succès le cours complet des études classiques. Actif, laborieux, avide d'instruction, il s'initiait, durant les vacances, aux travaux de la campagne, et faisait ainsi comme des cours pratiques d'agriculture. A la ville, dans ses jours de congé, il suivait les travaux des artisans. On le voyait tour à tour dans l'atelier du menuisier, du tourneur, du charron, du vannier, chez le fondeur ou le potier, chez le teinturier ou le forgeron, se préparant ainsi à l'étude des sciences par l'apprentissage des métiers. Déjà, en observant cette multitude d'outils, d'engins, d'instruments et de procédés de toutes sortes qui composent le fond un peu confus des arts mécaniques et industriels, il songeait à les simplifier, à les perfectionner : pensée qui le préoccupa toute sa vie et qu'il mit souvent et heureusement à exécution.

Enfin, il trouva dans la pharmacie une profession qui devait lui fournir les moyens de satisfaire son goût décidé pour les sciences, de mettre à profit son aptitude aux exercices manuels, mais surtout l'occasion de s'instruire et de se rendre utile. On sait que la vue d'une horloge éveilla le génie de Vaucanson, que l'examen attentif d'une plante inspira à Tournefort, comme à Plumier, la passion de la botanique. Un couteau sur lequel un de ses camarades avait gravé son nom à l'aide d'un acide, suggéra à Bayen le désir de devenir chimiste. Il alla demander de l'eau-forte à un apothicaire de Reims, nommé Faciot : personnage bizarre, fougueux, enthousiaste, sorte de Paracelse au petit pied, qui lui montra son jardin garni de plantes rares, son cabinet plein de curiosités naturelles, et qui lui vanta la pharmacie comme la clef des belles sciences auxquelles il se montrait si jaloux de se consacrer. Bayen entra comme élève chez Faciot, et c'est là qu'il acquit les premiers éléments de ses connaissances scientifiques. C'est là aussi qu'il commença à étudier les hommes, car tous les curieux du pays venaient visiter les collections de Faciot ; les amateurs comme les intrigants y abondaient et, par

la seule rectitude de son esprit, il ne tarda pas à apprécier la valeur de chaque individu, c'est-à-dire à distinguer l'ignorant et le fourbe du savant sérieux et intelligent.

Après avoir tiré tout le parti possible de son séjour à Reims, Bayen vint à Paris en 1719, et entra dans la maison de Charas, l'un des descendants de ce Moïse Charas, si longtemps l'honneur de la profession et dont le nom conservait à cette officine une juste célébrité.

A cette époque, l'illustre philanthrope Chamousset venait d'établir son hôpital modèle, dans lequel se trouvait nécessairement une pharmacie. Il demanda à Charas un élève capable de la diriger; celui-ci désigna Bayen, qui saisit vivement cette occasion de se distinguer et de s'instruire, tout en se rendant utile aux malheureux. Il organisa l'établissement avec tant d'habileté, d'ordre et d'économie qu'il y trouva de nouvelles ressources pour le service des pauvres. C'est alors qu'il se mit à suivre les cours de Guillaume Rouelle, et qu'il se fit admettre dans l'intimité de ce chimiste savant.

On ne possédait jusque-là aucune donnée certaine sur la composition des eaux minérales, que l'on n'appréciait encore que par l'impression qu'elles causaient sur nos organes. Le ministre ayant désiré donner quelque impulsion à cette branche de la science médicale, Bayen et Venel, son condisciple dans le laboratoire de Rouelle, furent chargés d'analyser les eaux minérales de la France. C'est à cette mission que l'on doit l'*Analyse des eaux de Bagnères-de-Luchon*, le premier et l'un des meilleurs ouvrages de Bayen.

L'entreprise fut interrompue par diverses circonstances. Venel, qui plus tard devint professeur à Montpellier, ne put continuer à seconder Bayen dans les travaux commencés en commun. En 1755, Bayen lui-même fut nommé pharmacien en chef de l'expédition dirigée contre l'île de Minorque. Le jeune savant trouva bientôt dans ses nouvelles fonctions l'occasion de donner la mesure de son zèle et de sa capacité. Les eaux potables sont rares dans cette île; on ne trouvait autour du camp que des eaux saumâtres ou de mauvaises citernes. Bayen découvrit et signala une source d'eau vive de la meilleure qualité, qui, sans être abondante, pouvait suffire aux besoins de l'armée. Dans

une autre circonstance, les officiers d'artillerie s'aperçurent qu'ils allaient manquer de salpêtre pour les mèches destinées aux bombes. Bayen, qui l'apprend, demande de la poudre à canon; il en extrait le salpêtre par le moyen le plus simple et le plus rationnel. Le siége est repris aussitôt et la ville assiégée ne tarde pas à se rendre.

Après la campagne de Minorque, Bayen passa avec le même titre à l'armée d'Allemagne, pendant la guerre de sept ans. On peut dire que c'est alors et surtout par ses soins que fut créée la pharmacie militaire qui a rendu de si nombreux services aux armées françaises. L'ordre et l'économie furent la base de cette organisation. Bayen, modèle d'activité et de vigilance, établit partout la subordination, la discipline, et excita le zèle de tous ses collaborateurs en donnant l'exemple de l'exactitude à remplir ses devoirs. Il avait surtout l'art de profiter, dans les cas imprévus, de toutes les ressources que pouvaient offrir les localités, ainsi que des productions indigènes, et il en résultait presque toujours une conquête nouvelle pour la science et pour l'art médical. Ainsi, dans une occasion difficile, l'ipécacuanha étant venu à manquer, il imagina de le remplacer par l'émétique à petite dose, combiné avec la rhubarbe, et le résultat des expériences fut pleinement conforme à ses prévisions.

A la paix de 1763, il fut nommé pharmacien en chef des camps et armées. Il vint alors à Paris où il retrouva avec bonheur Rouelle, Venel, Bordeu, Chamousset, Pia, Charlard et Darcet, ses amis les plus chers.

Bayen n'avait presque rien publié avant l'âge de quarante ans. Sa modestie l'avait empêché jusque-là de se produire seul sur le théâtre de la science. Enfin, en 1766, il se décida à publier son travail sur les eaux minérales de Bagnères-de-Luchon. C'est là une date remarquable, car c'est de ce moment que part l'abandon progressif de la doctrine stahlienne, dont Bayen, dans cet ouvrage, donna le premier signal (1).

---

(1) Le mémoire de Bayen parut dans le numéro d'avril 1774 du *Journal de Physique*, p. 278, et celui de Lavoisier, dans les *Mémoires de l'Académie des sciences*, septembre 1777, p. 592.

II.

Les mémoires de Bayen ont été recueillis et publiés par Malatret, son neveu, aussi pharmacien militaire, sous le titre d'*Opuscules chimiques*. Ils forment deux volumes in 8°, et renferment notamment quatre ouvrages qui placent leur auteur au meilleur rang parmi ces chimistes sérieux et pratiques qui précédèrent l'avénement de la nouvelle théorie et dont les noms furent en quelque sorte effacés par l'éclat de cette grande réforme. Son premier ouvrage eut pour sujet, comme nous l'avons dit, l'analyse des eaux minérales de Bagnères-de-Luchon (D). C'est dans la seconde partie de ce travail que l'on remarque la curieuse expérience relative à la réduction des chaux métalliques par la seule chaleur *sans intervention du charbon*, découverte qui fut la première attaque contre la doctrine du phlogistique et la véritable origine de ce qu'on appela bientôt la nouvelle chimie. Afin de constater de diverses manières la présence du soufre dans les eaux de Luchon, Bayen avait eu l'idée d'y verser une dissolution de mercure dans l'acide nitreux, dans l'espoir d'obtenir le sulfure de mercure connu sous le nom de *cinabre*. Sa prévision se réalisa. Il recueillit un précipité qu'il trouva composé de foie de soufre, de nitrate de soude et de cinabre ou vermillon. En faisant sublimer ce précipité, il remarqua dans le col de la cornue, à côté des cristaux de cinabre, quelques globules de mercure révivifié. Ce fut pour lui un trait de lumière, et il se proposa dès lors de reprendre ce travail qui lui parut devoir être fécond en observations nouvelles; mais il établit dès lors ce point important : que le précipité *per se*, se réduit par la chaleur, sans addition d'aucun corps, et que le poids du métal et celui du fluide élastique recueilli répondent au poids de la chaux métallique employée.

Son second ouvrage eut en effet pour titre : *Essais d'expériences sur les précipités mercuriels, dans la vue de découvrir leur nature*. Il se compose de quatre mémoires qui parurent successivement dans le *Journal de physique*, du mois de février 1774 au mois de décembre 1775. Dans le premier, après avoir répété l'expérience du précipité de mercure qui, dans l'eau de Luchon, lui avait procuré du cinabre, il remarqua que

les chaux mercurielles mêlées d'un peu de soufre sont fulminantes quand on les chauffe vivement, à vaisseaux ouverts; phénomène qu'il attribue au mouvement excité entre le mercure et le soufre au moment de leur combinaison.

Dans le deuxième mémoire, qui parut deux mois après, il s'occupa de l'augmentation du poids des métaux dans les *chaux* obtenues, non plus par calcination, mais par précipitation. Les chimistes de l'époque n'avaient pas encore établi de distinction bien nette entre les *précipités* et les *chaux* métalliques; cependant les premiers s'obtenaient d'ordinaire par précipitation de la dissolution d'un métal dans un acide, par l'intermède d'un alcali, et ils pensaient que ces produits pouvaient retenir quelques traces du dissolvant ou du précipitant. Les *chaux* ne s'obtenaient que par la calcination d'un métal dans des vaisseaux ouverts. On sait que la chimie moderne a réuni les uns et les autres sous la dénomination d'*oxydes*.

En réduisant les chaux métalliques par le charbon, Bayen avait recueilli un gaz plus lourd que l'air ordinaire, qui, pendant la nuit, s'était dissous dans l'eau de la cloche et l'avait rendue acide. C'était de l'air fixe ou acide carbonique. Dans les expériences suivantes, comme il ne se servit plus de charbon, dont il avait déclaré l'emploi inutile, il recueillit encore un fluide élastique; mais il constata que celui-ci n'était pas soluble dans l'eau, par conséquent il lui fut facile d'en mesurer le volume. Il s'assura aussi que son poids était supérieur à celui de l'air commun, bien qu'inférieur à celui de l'air fixe, et il établit ces conclusions : 1° que les précipités de mercure sont réductibles par eux-mêmes; 2° que l'emploi du charbon n'est point nécessaire pour cette réduction; 3° que les conséquences qu'il avait d'abord tirées de ses recherches, pour les faire cadrer avec la doctrine de Stahl, étaient fausses; 4° enfin, que dans la chaux mercurielle, le mercure doit son état calcaire, non pas à une perte de phlogistique qu'il n'a point essuyée, mais à sa combinaison intime avec un fluide élastique dont le poids s'est ajouté à celui du métal.

Dans le troisième mémoire, qui parut en février 1775, Bayen constata que, parmi les chaux de mercure, le précipité *per se* était le plus facile à réduire. Après avoir réduit de même les

précipités obtenus du sublimé corrosif et du nitrate de mercure, il ajouta nettement que l'un et l'autre doivent leur état et l'augmentation de leur poids au fluide élastique qui, lors de leur réduction par la simple chaleur, a déplacé l'eau de son appareil chimico-pneumatique. Dans le dernier mémoire il examina le turbith minéral (sulfate mercuriel), dans lequel il démontra la présence de l'acide vitriolique. En le décomposant par la chaleur, il en retira de l'acide sulfureux et du mercure révivifié. A cette époque, on croyait encore généralement que l'acide vitriolique, en perdant son phlogistique, donnait naissance à du soufre. Bayen, qui avait rompu avec cette doctrine et qui affirmait que dans cette opération il n'y avait ni perte ni acquisition de phlogistique, faisait ressortir la faiblesse des raisonnements de Stahl à ce sujet, « lesquels, dit-il, en dernière analyse, se réduisent à ceci : Le mercure en se changeant en turbith minéral augmente de poids, donc il a perdu du phlogistique ! »

Lavoisier n'avait agi que sur les chaux de plomb et d'étain. Bayen eut l'heureuse idée d'opérer sur les chaux de mercure, bien plus facilement réductibles, mais il s'assura que les chaux de plomb se réduisent également par elles-mêmes. Lavoisier, qui n'avait pas encore recueilli l'oxygène, avait bien avancé que l'augmentation du poids des métaux était due à la fixation d'une matière aérienne, mais il n'avait pas osé trancher la question du phlogistique, ce qu'il ne fit que dans son mémoire de septembre 1777, c'est-à-dire trois ans et demi après Bayen (1).

(1) Voici en quels termes Lavoisier exprimait son abandon de la doctrine de Stahl : « Je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie une théorie nou-« velle de la combustion, ou plutôt, pour parler avec la réserve dont je me suis « imposé la loi, une hypothèse à l'aide de laquelle on explique d'une ma-« nière très-satisfaisante tous les phénomènes de la combustion, de la cal-« cination, et même en partie ceux qui accompagnent la respiration des « animaux. J'ai déjà jeté les premiers fondements de cette hypothèse, « pages 279 et 280 du premier tome de mes *Opuscules physiques et chi-« miques*; mais j'avoue que, peu confiant dans mes propres lumières, je « n'osais pas alors mettre en avant une opinion qui pouvait paraître singu-« lière, et qui était directement contraire à la théorie de Stahl et à celle « de plusieurs hommes qui l'ont suivi. » (*Mémoires de l'Académie des sciences*, année 1777, p. 592; *Œuvres de Lavoisier*, 1862, t. II, p. 225.)

Celui-ci, dès le mois d'avril 1774, après avoir réduit les chaux mercurielles sans charbon, et tenu dans ses mains l'oxygène, à la vérité, sans en examiner la nature, admit dès lors comme démontrée la lumineuse *hypothèse* de Lavoisier (car c'est ainsi que ce dernier là caractérise lui-même), et repoussa résolûment comme illogique, la doctrine de Stahl. Malheureusement, il ne compléta point sa découverte et l'on doit s'étonner qu'il se soit tellement approché du but sans l'atteindre tout à fait (1).

L'idée qu'eut Priestley, et qu'il attribua au hasard, de plonger dans le gaz une bougie en ignition, ne se présenta pas plus à l'esprit de Lavoisier qu'à celui de Bayen. Ce dernier en fut probablement détourné, parce que, dans ses premières expériences, le gaz obtenu n'était que de l'air fixe, mais surtout parce que ses recherches avaient un autre objet, à savoir : l'étude des précipités mercuriels et leur réduction par la simple chaleur, ce qui, à ses yeux, impliquait la fausseté absolue de la doctrine de Stahl.

Bayen avait longtemps habité le midi de la France. Il avait une vive prédilection pour les Pyrénées, dont il parlait toujours avec enthousiasme. Aussi, après l'examen des eaux minérales de cette région, voulut-il s'appliquer à l'étude des pierres et des marbres les plus intéressants qui y sont répandus. Il consacra près de douze années à ce travail qu'il ne publia qu'en 1778.

Les recherches de Bayen sur les minéraux ont vivement éclairé la science au sujet des terres et des alcalis, surtout à l'égard de l'alumine, de la magnésie et de la silice. Il était tellement exercé à reconnaître la qualité des marbres, qu'à leur seule inspection, il jugeait les veines susceptibles de se décomposer rapidement et celles qui pouvaient résister aux agents extérieurs. C'est ainsi qu'il désigna à Déyeux, dans les marbres de Trianon et dans ceux de la statue de Louis XV, ceux qui devaient s'altérer les premiers. Trois ans après, sa prédiction s'était accomplie.

---

(1) Dès cette année 1774, Bayen se séparait de la doctrine stahlienne dans les termes suivants : « *Je ne tiendrai plus le langage des disciples de Stahl,* « qui seront forcés de restreindre leur doctrine, ou d'avouer que les précipités « mercuriels dont je parle ne sont pas des chaux métalliques, quoique quel« ques-uns de leurs plus célèbres chimistes l'aient cru ; ou enfin qu'il y a « des chaux qui peuvent se réduire sans le concours du phlogistique. » *Journal de physique*, 1774, p. 278.)

Le dernier grand travail de Bayen eut pour sujet *l'analyse de l'étain*. Vers 1740, l'habile chimiste saxon, Henckel, avait annoncé que l'étain contenait de l'arsenic. Quelques années après, un savant non moins célèbre, Marggraf, de Berlin, avait répété ses expériences et confirmé son assertion, ce qui alarma la société sur les dangers de l'emploi de ce métal (1). Le gouvernement s'en émut, et M. Lenoir, lieutenant général de police, chargea le collége de pharmacie d'approfondir la question. Une commission de trois membres fut nommée. Elle se composait de Rouelle cadet (Hilaire Marin), de Charlard et de Bayen. Le travail était à peine commencé lorsque Rouelle vint à mourir. Charlard et Bayen n'en continuèrent pas moins les expériences entreprises. Le premier, homme habile et consciencieux, en prépara tous les matériaux, et Bayen se chargea du rapport, qui forma une monographie complète de l'étain, au point de vue historique, minéralogique, chimique et même industriel.

Cette monographie comprend quatre sections. Elle commence par une introduction relative à l'usage de l'étain depuis les temps les plus reculés : morceau d'érudition remarquable, tiré des prophètes, des poëtes et des savants de l'antiquité. Bayen, qui lisait familièrement le Pentateuque, était très-versé dans l'histoire et dans les langues anciennes, qui formaient l'une de ses études de prédilection.

On sait que l'étain est trop mou et trop fusible pour être employé pur aux usages ordinaires. Il faut donc l'allier à d'autres métaux, comme le cuivre, le zinc, le bismuth ou l'antimoine, afin de lui donner plus de solidité sans le rendre cassant. Bayen traita l'étain pur, successivement par la calcination et par les acides énergiques, et il étudia les sels qui en résultent. En répétant les expériences des chimistes allemands, il s'assura que la poudre précipitée de la dissolution de l'étain dans l'eau régale n'était pas de l'arsenic, et que le léger sublimé obtenu par sa

(1) Ces recherches avaient été provoquées par un écrit du docteur Schultz, publié en 1722, sous ce titre : *Dissertatio qua mors in olla ; seu metallicum contagium in ciborum, potuum et medicamentorum præparatione ac asservatione cavendum indicatur*. Altdorff, in-4°. Cet ouvrage avait obtenu un grand retentissement en Allemagne.

calcination en vase clos n'était autre chose qu'une chaux d'étain analogue aux fleurs de zinc ou pompholix: produit fort inoffensif, car il en fit avaler à un petit chien d'assez fortes doses, sans qu'il en résultât aucun accident. Il forma ensuite un alliage d'étain et d'arsenic dans différentes proportions et il montra que la moindre quantité de ce dernier métal rendait l'étain si cassant qu'il ne pouvait plus servir aux emplois habituels; enfin, il reconnut que l'acide marin qui le dissout complétement, permettrait d'y reconnaître la présence de la chaux arsenicale, même dans la proportion d'une partie sur 2,304.

Dans l'étain de Cornouailles, il trouva 1/763[e] d'arsenic métallique et quelque alliage de métaux divers sans inconvénients pour la salubrité. Quant à l'étain destiné à la fabrication des ustensiles, il indiqua les moyens d'y reconnaître la présence du cuivre, du zinc, du plomb et de l'antimoine, ainsi que les moyens d'en séparer tous ces métaux, même le bismuth et l'argent par l'eau régale et par l'acide marin.

La dernière partie de ce travail contient les réponses aux questions posées par l'administration, et qu'il résume ainsi: L'étain pur n'est nullement dangereux par lui-même. Le moins pur contient environ 1/700[e] d'arsenic. Il faudrait donc avaler une once d'étain pour absorber un grain d'arsenic métallique, lequel d'ailleurs est moins vénéneux que la chaux arsenicale. Les expériences sur les animaux prouvent que l'étain allié à 1/64[e] et même à 1/16[e] d'arsenic, mêlé à leurs aliments, ne nuit point à leur santé. La vaisselle d'étain perdant fort peu de son poids, même par un long usage, la proportion d'arsenic qui s'y trouve mêlée naturellement serait si minime qu'elle ne saurait avoir aucune action sur l'estomac. Quant aux alliages nécessaires pour le rendre propre aux emplois usuels, le prix plus élevé du cuivre et de l'antimoine ne permettrait pas d'en ajouter au delà d'une petite proportion. Le zinc et le bismuth ne sont point délétères; mais il n'en est pas de même du plomb qu'on y mêle parfois jusqu'à la proportion de 25 pour cent: fraude coupable qui a rendu la consommation de l'étain de moins en moins étendue, car le plomb, d'ailleurs beaucoup moins cher, contient souvent de l'arsenic, et qui a augmenté l'emploi du verre, de la faïence et de la porcelaine, bien préférables sous tous les rapports.

Les travaux scientifiques de Bayen ne sont pas nombreux, mais il n'en est aucun qui ne porte un caractère de nouveauté, de sincérité et d'utilité pratique. L'exactitude, la netteté, le laconisme des expériences rappellent la manière de Bergmann et de Scheele. L'analyse des eaux de Luchon est un modèle de recherches consciencieuses et complètes. La chimie analytique était encore au berceau; Bayen sentit la nécessité de lui ouvrir une voie nouvelle. Tout fut donc changé dans le plan qu'il adopta: instruments, appareils, réactifs, procédés et méthode. Sauf l'explication de certains phénomènes, encore empruntée parfois à la doctrine régnante, c'est l'ouvrage le plus neuf et le plus achevé du même genre qui ait paru à cette date. Le travail sur *les précipités de mercure* fait époque dans les annales de la chimie moderne. Il porta les premiers coups à la doctrine du phlogistique; il est le germe de toutes les découvertes qui ont servi à établir les fondements de la nouvelle théorie. L'étude sur *les marbres* fit faire un pas considérable à la connaissance des minéraux; elle introduisit l'analyse chimique dans cette matière et amena par la suite une réforme radicale dans la classification des espèces minérales; enfin, les *recherches sur l'étain*, en éclairant l'histoire de ce métal, rassurèrent le public sur son emploi et avancèrent l'analyse des métaux par la voie humide. Ce travail fut regardé comme un chef-d'œuvre de docimasie. Aussitôt qu'il parut les inquiétudes cessèrent, et ce métal si utile reprit tous ses droits.

III.

Si c'est là que s'arrêtent les services que Bayen rendit à la science, ce ne sont pas les seuls dont le pays lui soit redevable. Vers la fin de sa vie et jusqu'à son dernier jour, il ne cessa pas de travailler au perfectionnement du service de santé des armées, l'un de ses meilleurs droits à la reconnaissance publique. Richard d'Hantesierk, premier médecin des camps et armées, l'avait connu et distingué à l'armée d'Allemagne. Il avait remarqué son activité, son intelligence, son esprit fertile en ressources, mais surtout son humanité. Si un soldat était gisant sur le champ de bataille et si les chariots ou les brancards venaient à manquer, Bayen le chargeait sur ses épaules et le por-

tait jusqu'à la première ambulance. Son exemple soutenait et animait ceux qui en étaient les témoins. Aussi, Richard, devenu inspecteur général des hôpitaux militaires, s'empressa-t-il de nommer Bayen pharmacien en chef, et c'est aux travaux de ces deux hommes éminents que l'on doit l'organisation du service de santé des armées.

Bien que le nom de Bayen n'ait pas obtenu autant d'éclat que celui des grands chimistes de la même époque, ses découvertes occupent dans l'histoire de la science un rang des plus distingués. Ses écrits sont des modèles de précision, de clarté et de méthode. Les devoirs officiels de sa place étaient si nombreux et si graves, qu'il ne put jamais consacrer à la science que de rares loisirs; c'est ce qui explique pourquoi il produisit si peu et à de si rares intervalles. Mais du moins les ouvrages qu'il a laissés sont-ils irréprochables. On a dit que la conscience dans les œuvres d'art était comme le sentiment du devoir dans la vie morale. Ces deux qualités se trouvent en effet souvent réunies dans le même individu: Bayen en est un heureux exemple.

Appelé par son service à de fréquents voyages, il ne quittait jamais un pays sans l'avoir exploré complétement et sous les rapports les plus divers. Il en étudiait la topographie, le sol, la culture, les productions naturelles, les mœurs, les usages, et il se plaisait à indiquer aux industriels les sujets ainsi que les localités qu'il jugeait propres à de nouvelles entreprises.

Son ardeur pour le travail et l'étude semblerait impliquer une certaine avidité pour la gloire, et pourtant personne n'était moins que lui dominé par ce sentiment. Aussi, loin de réclamer la priorité de la découverte de l'oxygène, il appela le premier l'attention des chimistes sur les vues de Lavoisier, auxquelles il s'empressa de rattacher les siennes, abandonnant dès lors la doctrine phlogistique. Il revendiqua en faveur de Gosse et de Duhamel la découverte de l'existence de la potasse toute formée dans les végétaux. C'est lui qui découvrit, dans la bibliothèque de M. de Villiers, l'unique exemplaire de la brochure de Jean Rey, réimprimée depuis par Gobet, avec celle de Moitrel d'Elément.

Doué d'une remarquable adresse et très-exercé aux manipulations, il construisait lui-même les instruments et les appareils

dont il avait à se servir. Il s'appliquait à simplifier les machines, les procédés industriels, et on lui doit, sans le savoir, une foule de perfectionnements de cette nature, aujourd'hui passés dans la pratique des laboratoires et des ateliers. Il était toujours prêt à faire valoir les travaux des autres, comme à faire bon marché des siens, pensant qu'il n'avait aucun droit à la reconnaissance publique, pour n'avoir fait, après tout, que remplir son devoir.

Simple et modéré dans ses goûts comme dans ses habitudes, Bayen n'attachait aucun prix au bien-être matériel. Content de son sort, il ne désirait rien de plus que ce qu'il avait acquis par son travail, et il communiquait volontiers ses idées et ses vues, même celles qui lui eussent été les plus profitables pour sa gloire ou sa fortune. On connaissait cette disposition généreuse, et plus d'un homme peu délicat ne craignit pas d'en abuser. Voici ce qu'on rapporte à ce sujet :

« Un de ces hommes qui sont aux savants ce que les frelons sont aux abeilles, avait puisé dans une conversation avec Bayen, des idées qu'il eut ensuite l'impudeur de s'approprier. Bayen le sut, en rit, et dédaigna de crier au larcin, comme eussent fait tant d'autres en pareil cas. Le même homme, qui trouvait commode de moissonner sans avoir semé, revint piller le champ fécond qu'il était difficile d'épuiser. Bayen se prêta à sa manœuvre et lui communiqua tout ce qu'il voulait savoir ; mais à l'instant où le parasite, content de son butin, se confond en remerciements et se dispose à le quitter, Bayen, avec sa simplicité ordinaire, l'arrête et lui dit : Vous ne saviez donc rien de ce que je viens de vous dire ? — Non, j'avoue que je l'ignorais complétement. — Dans ce cas, repartit Bayen, j'ai maintenant une grâce à vous demander ; c'est qu'en descendant mon escalier, vous ne disiez pas à la porte que vous êtes monté pour me l'apprendre. »

Le fond de son caractère était le courage, la droiture, la franchise et le désintéressement. Un sentiment rigoureux de justice le rendait inaccessible aux influences étrangères, et, dans la distribution des emplois qui dépendaient de lui, il ne se laissait jamais guider que par le mérite réel des candidats.

Sa conversation était piquante et instructive. Il parlait bien, narrait avec charme et d'une manière pittoresque ; son esprit

était varié, lumineux et solide. Sa mémoire était excellente. Il n'avait pas même oublié dans sa vieillesse ces vers barbares que les anciens instituteurs avaient imaginés pour fixer certaines règles élémentaires dans l'esprit des enfants. Il aimait à les citer et en faisait parfois des applications aussi ingénieuses que plaisantes. Sa première éducation dans la maison paternelle avait été sévère. Plus tard, il trouva chez les instituteurs du collége de Troyes, les principes de Port-Royal, qui proscrivaient les beaux-arts comme des aliments de sensualité, flattant la mollesse et altérant l'énergie de la vertu. Ces puritains sincères interdisaient la danse comme un exercice profane. Pour eux, la musique ne tendait qu'à amollir les âmes; le violon était un instrument immoral, et, pour régler les mouvements, la démarche et la contenance d'un jeune homme, ils ne trouvaient rien de mieux que l'usage des castagnettes.

Heureusement, le jeune élève avait peu de penchant pour la culture des beaux-arts, mais il annonçait une aptitude décidée pour l'étude des sciences, ce qui ne l'empêcha pas de se livrer toute sa vie au goût de la saine littérature. Il avait surtout celui des recherches de chronologie, d'étymologie et de grammaire (1). C'était un linguiste fort distingué, et il est étonnant que les auteurs de la nouvelle nomenclature chimique ne l'aient point appelé à concourir avec eux à cette œuvre importante et difficile.

Bayen avait une gaieté naturelle, expansive et douce, sans aucune nuance de malignité ou de persiflage, cette plaie de la société de nos jours. Son humeur était d'une égalité parfaite. Sa philosophie, qui était sincère, se montrait dans ses actes comme dans ses discours. Il avait retenu de ses lectures et de ses voyages une multitude d'anecdotes qu'il contait d'une manière charmante. Il était aussi doux et placide dans le repos, que sérieux et austère dans le travail. « C'était, comme on l'a dit, la souplesse de l'arc détendu. »

---

(1) Toutes les fois qu'il en trouve l'occasion, il redresse l'usage général, quand il s'écarte trop des étymologies. C'est ainsi qu'il s'élève en plusieurs endroits contre la dénomination de la magnésie. (*Opusc. chim.*, t. II, p. 209).

Cet excellent homme ne pouvait avoir et n'eut jamais d'ennemi. Sur la fin de sa vie, un pamphlet misérable vint seul troubler un moment le calme de sa belle âme. Un jeune écrivain avait osé dire que « Bayen et son collègue étaient de vieilles têtes remplies des préjugés de l'ancien régime. » A l'audition de ce passage, il arrêta le lecteur, et lui dit avec une certaine vivacité : « Écrivez en marge que ces vieilles têtes sont toujours « prêtes à communiquer à ceux qui y ont recours le fruit de « leurs lumières et de leur expérience. Quant aux préjugés, il « leur en reste deux qu'ils ont reçus en héritage de leurs parents « et dans lesquels ils persévéreront jusqu'à la mort : *c'est d'excuser les sots et de pardonner aux méchants.* »

Quoique la constitution physique de Bayen fut assez robuste, sa santé commença à s'altérer vers l'âge de soixante ans. Des voyages pénibles, la perte de ses meilleurs amis, quelques chagrins domestiques et la fatigue de ses derniers travaux, aggravèrent son état; cependant, il ne mourut qu'en 1798, à l'âge de 73 ans.

Bayen était membre de l'Institut, de la Société de médecine, de la Société d'agriculture de Paris, du collége de pharmacie, et l'un des inspecteurs généraux du service de santé des armées. Sa longue existence fut noblement remplie. Il fit avancer la science, il honora sa profession, il créa la pharmacie militaire et l'organisation si parfaite du service qui s'y rapporte; enfin, il donna l'exemple d'un caractère irréprochable, ferme, bienveillant et désintéressé.

Messieurs, au moment où la statue de Parmentier, son successeur immédiat, et celle de Vauquelin, notre illustre directeur, vont s'élever dans le parvis de cette école, nous aimerions à voir consacrer au moins un modeste buste à la mémoire du savant et vertueux Bayen, non moins digne d'un tel honneur; de Bayen trop oublié, dont nous avons saisi avec bonheur l'occasion de rappeler les titres et le souvenir, en présence d'une assemblée si capable de les apprécier (1).

(1) L'administration municipale semble s'être associée par avance à ce vœu, en donnant le nom de *Bayen*, à une rue nouvellement ouverte, dans l'un des arrondissements de Paris.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches chimiques sur la composition des os découverts à Pompéi.

Par M. S. de Luca.

Les ossements qu'on a trouvés jusqu'à présent à Pompéi appartiennent à l'homme et aux animaux domestiques, tels que le cheval, le chien, le chat, etc., etc. On a monté des squelettes avec les os de ces animaux, et on peut les voir et les étudier au musée de Pompéi. Les dernières fouilles, conduites par le savant directeur M. Fiorelli, ont amené une découverte peut-être unique dans son genre. Voici en quoi elle consiste. Dans une petite rue de Pompéi, sous des amas de débris, ayant aperçu un espace vide au fond duquel apparaissaient des ossements, on versa aussitôt dans les creux du plâtre délayé avec de l'eau, et la même opération fut répétée en d'autres endroits où l'on avait vu des ossements semblables. Après quelques instants, le temps nécessaire pour laisser durcir le plâtre, on enleva avec beaucoup de soin la croûte extérieure terreuse, et on se trouva en présence de quatre cadavres, dont deux réunis ensemble et les deux autres séparés. Ce sont des corps humains moulés par le Vésuve et conservés dans cette enveloppe de cendre qui en reproduit les vêtements, la chair et presque la vie.

L'un de ces corps est celui d'une femme, auprès de laquelle on a retrouvé des pièces de monnaie et des bijoux, ce qui montre qu'elle fuyait emportant ses objets précieux, quand elle tomba dans l'endroit où on l'a retrouvée; on distingue fort bien sa coiffure et le tissu de ses vêtements, le bras gauche se lève et se tord et la main est crispée; son attitude est celle de l'agonie. Près d'elle étaient tombées une autre femme et une jeune fille; la plus âgée, était peut-être la mère; on les voit comme

si elles dormaient toutes deux sur le même lit; la jeune fille avait appuyé la tête sur un de ses bras; l'une de ses mains est entr'ouverte comme si elle y avait tenu quelque chose; les jambes sont relevées en arrière et posées l'une sur l'autre. Le quatrième corps est celui d'un homme, sans doute d'un soldat, qui, couché sur le dos, est mort bravement; ses vêtements sont très-bien marqués; le ventre est gonflé comme celui des autres corps, peut-être sous l'influence de l'eau qui tomba après l'éruption du Vésuve : ce gonflement est précisément celui qu'on remarque sur les personnes noyées; sa bouche est ouverte; son nez et ses joues se dessinent vigoureusement.

Le Vésuve, en engloutissant la ville de Pompéi sous une couche de pierres et de cendres, l'a protégée contre les injures du temps et les violences des hommes, et a conservé ainsi pour un long temps des richesses et des objets très-délicats que les agents atmosphériques auraient détruits en moins d'un siècle.

Les os d'homme trouvés à Pompéi n'ont pas tous la même composition chimique, mais tous contiennent les principes qu'on rencontre dans les os de l'époque actuelle. Lorsqu'on les chauffe dans l'étuve Gay-Lussac, à la température de 100 à 120 degrés, ils perdent environ 8 à 9 pour 100 de leur poids : cette perte représente l'eau hygrométrique des os. Par l'action de la chaleur rouge et hors du contact de l'air, les os à l'état sec se noircissent et accusent une perte en poids de plus de 16 pour 100. Si la calcination des os est faite à l'air libre, la diminution de poids s'élève au delà de 20 pour 100, et le charbon, qu'on obtient en vases clos, disparaît sous la forme d'acide carbonique.

La matière, soluble dans le sulfure de carbone, qu'on retire des os, n'est pas abondante; souvent elle est nulle, et quelquefois on en obtient des traces. On n'en retire pas des dents d'homme ou de cheval. Les os de grande épaisseur en fournissent un peu, et alors, par l'action de la chaleur, cette matière brûle comme les corps gras sur une lame de platine, se carbonise ensuite et disparaît enfin sans laisser de résidu.

La quantité d'acide carbonique, et par conséquent celle de carbonate de chaux, que les os de Pompéi contiennent, est très-variable; on obtient un acide carbonique de 4 à 5, de 5 à 6, quelquefois même de 8 à 9 pour 100 : la quantité de chaux est

proportionnelle à ces quantités variables d'acide carbonique. Lorsqu'on fait ces dosages d'acide carbonique, le tube de verre, dans lequel on introduit la matière des os pulvérisée avec de l'acide sulfurique concentré, diminue sensiblement de poids à chaque opération et on voit qu'il est attaqué. Cette perte est due à du fluor contenu dans les os et qui a produit, avec le silicium du verre, du fluorure de silicium volatil. Tous les os examinés contiennent du fluor sous la forme de fluorure de calcium.

La quantité de phosphate de chaux est aussi variable que le carbonate dans les os de Pompéi. Cette variabilité tient aux actions des agents terrestres et atmosphériques et, en particulier, à celle de l'eau chargée d'acide carbonique, qui à la longue dissout les carbonates et les phosphates de chaux.

Les os enfouis dans le sol peuvent perdre par l'action de l'eau et de l'acide carbonique, une grande partie de leurs sels calcaires; mais les matières organiques des os sont celles qui résistent le mieux aux mêmes agents. En effet les os de Pompéi, au moment où on les découvre, sont en quelque sorte mous, et lorsqu'on les traite par les acides faibles, ils perdent toute leur matière minérale qui passe dans la liqueur acide, tandis que la matière organique reste, comme les cartilages, à l'état gélatineux, sous la forme primitive des os. Il n'en est pas ainsi lorsqu'on abandonne les os, pendant longtemps, au contact de l'air : les acides faibles dans ce cas ne séparent qu'une très-petite quantité de matière organique.

L'azote présente les mêmes phases que la matière organique, mais c'est l'élément qui résiste le mieux aux agents de l'atmosphère. L'hydrogène et le carbone des matières organiques disparaissent progressivement, par l'action de l'air, sous la forme d'eau et d'acide carbonique, tandis que l'azote reste engagé avec l'hydrogène et le carbone en excès, en produisant des matières humiques particulières qui opposent une grande résistance à l'action destructive des agents extérieurs. Hors du contact de l'air et enfouie sous le sol, la matière organique des os peut se conserver longtemps et les matières organiques azotées peuvent s'y conserver plus longtemps encore. Le contraire arrive sous l'influence des éléments de l'air atmosphérique : les matières

organiques non azotées ou azotées s'y détruisent plus facilement que lorsqu'elles sont enfouies dans le sol. On ne peut donc pas déterminer avec exactitude l'ancienneté des os en dosant l'azote qu'ils contiennent sans préciser les conditions de leur conservation, ce qu'il n'est pas possible de faire pour une longue période de temps. Ces résultats peuvent jeter quelque lumière sur la formation des os fossiles, car jusqu'à ce jour on n'en a pas trouvé dans les fouilles de Pompéi.

Sur plusieurs squelettes d'homme et sur un squelette de cheval, j'ai vérifié que les os de la moitié droite du corps sont plus lourds que les os correspondants du côté gauche. Ceci confirme mes précédents résultats, communiqués l'an dernier à l'Académie, sur les rapports de poids entre les os du squelette chez l'homme et les étend aux autres animaux. Le squelette du cheval mentionné appartient à un animal de cinq ans, et il est de même taille que ceux qu'on voit aujourd'hui dans l'Italie méridionale.

Avec les os de Pompéi appartenant à un cheval, j'ai pu obtenir en proportion notable de l'acide carbonique, du phosphate acide de chaux, de l'acide phosphorique, du phosphore, de la gélatine, du noir animal, etc. Ces produits sont précisément ceux qui existaient dans le squelette de l'animal vivant, il y a déjà dix-huit siècles, et ils figureront dans le musée que l'on construit en ce moment à Pompéi même.

Nouveaux procédés ayant pour but de revêtir les métaux d'une couche adhérente et brillante d'autres métaux.

Mémoire de M. Fréd. Weil, présenté par M. Dumas.

Les bains que j'emploie pour déposer les métaux les uns sur les autres sont des sels ou des oxydes métalliques tenus en dissolution alcaline sodique ou potassique, soit, ce qui est le cas le plus fréquent, au moyen de matières organiques telles que : acide tartrique, glycérine, albumine, ou toute autre substance empêchant la précipitation de l'oxyde par l'alcali fixe, soit encore par l'excès de l'alcali fixe lui-même.

J'opère les revêtements métalliques au moyen de ces bains,

selon les différents cas, soit avec, soit sans le concours et le contact du zinc ou du plomb métallique, soit à la température ordinaire, soit à une température plus ou moins élevée.

Par voie d'immersion dans des bains à composition analogue, je puis également colorer en nuances diverses et bronzer à volonté les métaux préalablement cuivrés.

J'attribue le plus d'importance pratique à mes procédés de cuivrage et de bronzage du fer, de la fonte et de l'acier, attendu qu'au moyen des procédés connus en usage non-seulement on n'obtient point d'adhérence suffisante, mais qu'on est encore obligé d'empâter préalablement ces métaux de plusieurs couches de substances étrangères, conductrices de l'électricité, avant de les soumettre à l'action de la pile ou du sulfate de cuivre.

Le fer, la fonte et l'acier sont non-seulement cuivrés par mes moyens avec une solidité caractéristique qui permet de les distinguer des mêmes métaux cuivrés et bronzés par les méthodes en usage, mais je puis en outre varier à volonté les couleurs et les tons, et produire une série de résultats que l'industrie n'a pu obtenir jusqu'ici.

Je puis aussi, par les moyens décrits, argenter, nickeler, etc., etc., le fer, la fonte et l'acier cuivrés par mes procédés.

Mes procédés sont susceptibles d'un grand nombre d'applications industrielles du plus grand intérêt, que j'ai étudiées particulièrement, mais dont l'énumération trop étendue serait sans objet ici.

Les objets en fer, fonte et acier ainsi cuivrés ou bronzés peuvent résister, à l'abri de la pluie, à tous les agents atmosphériques et à des températures des plus élevées. Ils résistent également à l'eau, pourvu qu'ils y soient plongés entièrement.

Pour que lesdits objets cuivrés par mes procédés puissent également résister à la pluie, c'est-à-dire aux alternances d'humidité et de sécheresse et à l'eau de la mer, je donne une épaisseur plus forte à la couche de cuivre, soit au bain dit de *galvano*, c'est-à-dire au moyen de la pile et d'une dissolution acidulée de cuivre, soit à la pile et avec mes dissolutions spéciales. L'adhérence du cuivre sur le fer, la fonte et l'acier traités par mes moyens étant complète et parfaite, une épaisseur supplémentaire d'une fraction de millimètre donnée à la pile

est largement suffisante. Les objets ainsi traités, tout en reproduisant fidèlement les détails les plus délicats d'une pièce ornementée, possèdent toute la solidité désirable.

Mon procédé offre donc à la fois une économie très-considérable et des avantages marqués sur les procédés de cuivrage en usage.

En terminant, je vais encore citer un fait qui, au point de vue théorique surtout, me paraît présenter de l'intérêt. J'ai trouvé que le cuivre décapé se couvre d'une couche adhérente de zinc au contact du zinc métallique lui-même, dans une dissolution assez concentrée de soude ou de potasse caustique. Ce zincage s'opère tout de suite en chauffant le bain de 60 à 100 degrés centigrades. A froid il n'a lieu qu'au bout d'un temps plus ou moins long, selon l'alcalinité du bain, et ne se fait qu'incomplétement. Le zinc métallique s'oxyde et se dissout dans la soude, phénomène accompagné d'une précipitation de zinc métallique sur le cuivre et de dégagement d'hydrogène d'une odeur fétide et piquante.

Des produits industriels que l'on peut retirer de la culture en grand du mahonia illicifolia *à feuille persistante.*

Note de M. A. Boutin, présentée par M. Pelouze.

Cet arbuste a été importé depuis une trentaine d'années environ en Europe, où on le cultive aujourd'hui comme arbuste d'ornementation pour nos jardins.

Toutes les gares des chemins de fer en sont largement pourvues. C'est l'arbuste le premier en fleurs qui s'y fasse remarquer dès le commencement de mars.

Sa fleur est d'un jaune tendre, tombant en grappes, entourant la tige de distance en distance. Aussitôt que les pétales commencent à tomber, on voit, attaché à chaque pédoncule de la grappe, un petit grain qui se développe rapidement, et l'ensemble prend la forme d'un petit raisin, semblable à celui de la vigne. Arrivé à une certaine grosseur, le grain commence à tourner et prend une teinte violet clair qui se fonce de plus en plus jusqu'à parfaite maturité, qui a lieu du mois d'août au

mois de septembre. Alors la grappe est d'un violet noir velouté, semblable à celui du pinot ou noirier; le fruit a une saveur douce et acide en même temps, et chaque graine ou baie renferme d'un à quatre pepins, couleur d'acajou, de forme oblongue, et offrant, lorsqu'on les coupe par moitié étant secs, une apparence plutôt cornée qu'amylacée.

En 1862, m'étant procuré quelques kilogrammes de fruits de mahonia, je leur fis subir une coction préalable et j'en exprimai le suc, qui marquait 11 degrés au gleucoœnomètre. Il avait une couleur d'un pourpre très-foncé, et mis dans une bouteille de 10 litres environ, il ne tarda pas à entrer en fermentation alcoolique. Après huit jours écoulés, la liqueur avait une odeur fortement vineuse; j'en fis plusieurs essais à l'alambic Salleron, et j'obtins pour résultat toujours 7 pour 100 d'alcool. En 1863, je répétai l'expérience sur des fruits provenant des mêmes arbustes que l'année précédente, et la force alcoolique du suc fermenté accusait 7 1/2 pour 100. Les vins blancs ordinaires de notre vignoble n'accusaient pas une force alcoolique supérieure.

A la fin d'août dernier, grâce à l'obligeance du chef de gare de notre ville de Châtellerault, il m'a été permis, comme dans les années précédentes, de recueillir 40 à 50 kilogrammes de grappes de mahonia. Je les ai introduites dans un petit fût, après les avoir préalablement foulées à la manière du raisin pour faire le vin; au bout de quelques heures, la fermentation était en pleine activité. Lorsqu'elle a été terminée, j'ai fait un essai de la liqueur vineuse avec l'appareil Salleron : elle m'a donné 8 pour 100 d'alcool. On voit par là que, de même que pour la vigne, plus les étés sont secs et chauds, plus la proportion du sucre augmente, plus, par conséquent, on peut retirer d'alcool des fruits du mahonia. Cette année, ayant pu, par la distillation d'une quantité de fruits plus considérable que les années précédentes, obtenir quelques litres d'alcool, j'ai pu en apprécier la qualité.

Cet alcool, étant bien rectifié, a tout à fait l'odeur et la finesse du goût de l'alcool de vin obtenu au degré de 86 degres centigrades.

D'après la quantité de fruits que j'ai eue cette année à ma

disposition, il m'a été facile d'établir la quantité de jus pour 100 que peuvent fournir les grappes du mahonia. Ainsi 100 kilogrammes donneront, après fermentation et étant soumis à une bonne pression :

Jus fermenté.	85,00
Rafles et pellicules.	10,00
Graines ou pepins.	5,00
	100,00

Soumettant à la distillation les 85 centièmes de liqueur vineuse, on trouve, en prenant pour moyenne le rendement de 7 1/2 pour 100, en alcool absolu, c'est-à-dire à 100 degrés, 6^{lit},37, qui, réduits en esprits 3/6 à 86 degrés fourniront 7^{lit},40.

Le second produit du mahonia que l'on peut également utiliser avec avantage, c'est le pepin.

Les pepins du mahonia, étant torréfiés et broyés à l'instar du café, donnent, par leur infusion à chaud, une liqueur dont le goût et l'odeur ont la plus grande similitude avec ce dernier, et qui possède les mêmes propriétés hygiéniques, c'est-à-dire qu'elle est tonique, excitante et qu'elle éloigne le sommeil. Par un essai comparatif, j'ai pu reconnaître que les pepins du mahonia renferment environ la même quantité d'huile que le café, et que cette huile a la plus grande analogie avec celle que j'ai obtenue du café.

D'après ce que je viens de décrire brièvement, on voit que l'on peut utiliser très-avantageusement pour le commerce et pour l'industrie les deux principaux produits du mahonia, en le cultivant sur une grande échelle. Cet arbuste, qui n'a jusqu'ici servi qu'à l'ornementation de nos jardins, est d'une reproduction fort facile, soit par semence, soit par couchure ou provin. Sa culture n'exige pas de grands soins, il croît à peu près dans tous les terrains, et il existe en France beaucoup de terrains incultes, ou dont le rapport est à peu près nul, qui pourraient être utilisés par la culture du mahonia.

Le mahonia étant un arbuste de soutenement pour les terres, les compagnies des chemins de fer pourraient en planter leurs talus de déblais et de remblais, qui, pour la plupart, ne sont garnis que d'acacias.

Le mahonia serait aussi propre à former les haies placées de chaque côté de la voie.

Aujourd'hui, où le reboisement des montagnes est à l'ordre du jour, les eaux et forêts pourraient trouver dans cet arbuste ce qui est leur pierre d'achoppement, à savoir, l'absorption des eaux pluviales.

Cet arbuste réunirait donc à lui seul l'absorption des eaux, étant à feuille persistante ; un revenu qui pourrait par la suite devenir très-important ; enfin, il offrirait un aspect riant, par suite de sa verdure continuelle.

Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux et spécialement au dosage des gaz du sang.

Par MM. SAINTPIERRE et ESTOR.

En poursuivant nos recherches sur les variations de l'oxygène contenu dans les différents points du torrent circulatoire, nous avons fait usage de la méthode si ingénieuse indiquée par M. C. Bernard, qui consiste, chacun le sait, à déplacer l'oxygène par l'oxyde de carbone.

Les savants qui se sont livrés à des expériences de ce genre savent très-bien qu'après avoir mis le sang en rapport avec l'oxyde de carbone dans une cloche renversée sur le mercure, il devient indispensable de transvaser les gaz, pour en opérer l'analyse. De là des pertes à peu près inévitables, et l'obligation de ne prendre qu'une portion du mélange gazeux, d'en faire l'analyse totale et d'établir par le calcul la proportion des divers éléments.

Dans l'appareil que nous proposons, nous avons eu pour but d'effectuer toutes les opérations avec une seule et même cloche graduée. Nous avons réussi à lire successivement dans le même appareil la quantité préalable d'oxyde de carbone employée, la quantité de sang introduite ; puis, à faire passer dans la cloche elle-même les réactifs nécessaires, sans que ces réactifs soient jamais en contact avec le sang. Notre appareil se compose d'une cloche ayant la forme d'un tube en U renversé ; une branche est destinée à recevoir le sang, l'autre les réactifs. La capacité totale est d'environ 40 centimètres cubes, dont 20 centimètres cubes divisés en 100 parties de chaque côté. Dans le premier modèle,

e zéro est situé dans la partie droite de la cloche, de chaque côté, et la capacité (A), qui est au-dessus, est déterminée une fois pour toutes. Dans le nouveau modèle, le zéro est au sommet de la courbure, et les divisions ne commencent qu'à partir de 10 centimètres cubes. Voici comme nous opérons :

La cloche étant pleine de mercure, nous y faisons passer assez d'oxyde de carbone pour remplir 10 à 11 centimètres cubes de graduation de chaque côté. Cette hauteur est nécessaire pour n'avoir pas à craindre de voir le sang déborder d'une branche dans l'autre. Environ 15 centimètres cubes de sang retirés du vaisseau avec une petite seringue sont introduits dans une des branches. La quantité de sang peut être rigoureusement déterminée par une lecture. Cette entrée du sang occasionne un abaissement de nivèau du mercure, évidemment plus fort dans la branche qui contient le sang. En ce moment, l'appareil est maintenu dans les conditions de température indiqués par M. Cl. Bernard, et nous lui imprimons un ballottement modéré pendant sept à huit minutes. Nous avons reconnu, en effet, que l'agitation vive n'est pas nécessaire, qu'elle occasionne souvent la formation d'une mousse épaisse et salit la cloche. Mieux vaut un ballottement léger qui empêche la coagulation et par lequel l'échange des gaz est tout ce qu'il doit être après sept à huit minutes d'agitation et une demi-heure de repos dans l'étuve à 30 degrés.

La lecture de l'appareil doit être faite en amenant le niveau inférieur du mercure de la branche qui ne contient pas de sang à coïncider avec le niveau extérieur de la cuve. Dans ces conditions, la pression est évidemment égale à la pression atmosphérique aussi bien dans une branche que dans l'autre. Nous faisons une lecture de chaque côté, et nous avons le volume gazeux total en additionnant les indications de ces deux lectures, et en y ajoutant, s'il y a lieu, le volume (A) indiqué ci-dessus.

Après avoir noté la température et la pression, nous faisons arriver les réactifs par la branche qui ne contient pas de sang. Nous nous servons dans ce but de petites balles de coke imprégnées de réactifs liquides, ou de réactifs solides attachés à l'extrémité d'un fil de fer. L'absorption terminée, nous retirons nos balles de coke pour opérer de nouveau les lectures.

Nous nous sommes assurés que dans ces conditions l'absorp-

tion des gaz est complète. Plusieurs expériences ne nous ont donné que des différences insignifiantes imputables aux erreurs de lecture. Notre appareil n'est ni volumineux ni fragile; il exige peu de mercure, et permet de transvaser les gaz avec autant de facilité que les cloches ordinaires. Nous le proposons donc dans certains cas aux physiciens, et nous pensons que dans les analyses des gaz du sang il peut rendre des services aux physiologistes.

Sur une nouvelle propriété générale des éthers.

Note de M. H. Gal.

La décomposition qu'éprouvent les éthers par l'action simultanée de la chaleur et des alcalis en fournissant l'alcool et l'acide correspondants est, sans contredit, une des propriétés les plus générales et les plus remarquables de ces composés. Je me suis demandé si un dédoublement analogue ne pourrait avoir lieu sous l'influence d'autres agents; les considérations suivantes m'ont conduit à me servir de l'acide bromhydrique.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'un radical acide sur un alcool, il se forme l'éther correspondant à cet acide, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La formule suivante rend compte de cette réaction.

$$A\,Cl + \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

A désigne un radical d'acide, B un radical alcoolique. C'est là le mode de formation des éthers le plus remarquable par sa généralité. Les bromures et les iodures des mêmes radicaux se comportent d'une manière analogue avec les alcools et donnent naissance aux acides bromhydrique ou iodhydrique et à un éther composé. J'ai songé à réaliser la réaction inverse et à voir si, par l'action de l'acide bromhydrique, par exemple, sur un éther, on ne pourrait déterminer son dédoublement d'une manière suffisamment nette. Cette décomposition ne pouvait s'effectuer que d'après la formule

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\}O^2 + H\,Br = \left.\begin{matrix}B\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}A\\H\end{matrix}\right\}O^2,$$

et non pas d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\}O^2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \begin{matrix}A\\Br\end{matrix}$$

car le bromure d'acide formé réagirait sur l'alcool qui aurait pris naissance. Les expériences que j'ai faites sur les acides anhydres et l'action de l'acide bromhydrique sur l'éther acétique étudiée par M. Kraffts me permettaient d'espérer un bon résultat de mes essais.

J'ai préféré l'emploi de l'acide bromhydrique à celui des acides chlorhydrique ou iodhydrique, pour les mêmes motifs qui lui font d'ordinaire accorder la préférence; il est plus stable que l'acide iodhydrique, il l'est moins que l'acide chlorhydrique.

Les éthers soumis à l'expérience appartenaient tous à l'esprit de bois ou à l'alcool ordinaire.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides gras $C^{2m}H^{2m}O^4$. — Si l'on introduit dans des tubes fermés à l'une des extrémités de l'éther méthylformique, et qu'après l'avoir saturé d'acide bromhydrique parfaitement sec, on ferme le tube à la lampe et on le chauffe au bain-marie pendant quelques heures, on remarque, lorsqu'on brise l'extrémité du tube et qu'on en chauffe légèrement le contenu, qu'il se dégage une vapeur combustible d'une odeur éthérée, qu'il n'est pas difficile de condenser et de reconnaître pour du bromure de méthyle. En répétant plusieurs fois cette opération, il reste dans le tube un liquide acide bouillant à 100 degrés et entièrement soluble dans l'eau et dans la potasse : c'est de l'acide formique.

L'acétate, le butyrate, l'œnanthylate de méthyle donnent naissance à des réactions entièrement comparables; il se produit du bromure de méthyle qui se dégage, et il reste dans le tube les acides acétique, butyrique, œnanthylique.

Si au lieu d'employer les éthers de l'esprit de bois on emploie les éthers formés par l'alcool, il se forme du bromure d'éthyle que l'on peut séparer facilement des acides formique, butyrique, œnanthylique.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides aromatiques $C^{2m}H^{2m-8}O^4$. — Je

n'ai soumis à l'action de cet hydracide que les benzoates d'éthyle et de méthyle ; en saturant ces éthers un nombre de fois suffisant par l'acide bromhydrique, on en détermine le dédoublement complet en bromure de méthyle ou d'éthyle, et en acide benzoïque.. Après chaque saturation, on chauffe les tubes contenant les éthers au bain-marie. C'est la marche suivie dans toutes ces expériences. Pour l'éther benzoïque, ce traitement, effectué deux ou trois fois, suffit pour faire prendre le contenu des tubes en une masse de cristaux qui emprisonnent entre eux l'éther bromhydrique formé.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série de l'acide oxalique $C^{2m}H^{2m-2}O^8$. — Les éthers soumis à l'expérience sont les éthers oxalique, succinique et subérique formés par l'alcool et l'esprit de bois. Leur dédoublement en acide et en bromure du radical alcoolique est des plus nets; circonstance d'autant plus singulière, que les éthers succinique et subérique prennent naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution d'acide succinique ou subérique. La même remarque peut s'appliquer aux éthers benzoïques.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides appartenant à la série de l'acide carbonique $C^{2m}H^{2m}O^6$. — L'action de l'acide bromhydrique sur l'éther carbonique présentait un nouvel intérêt, car le composé $C^2H^2O^6$ qui devait se former dans ces conditions n'est pas connu à l'état de liberté. L'acide bromhydrique dédouble l'éther carbonique en bromure d'éthyle, en eau et en acide carbonique. Le composé $C^2H^2O^6$ en prenant naissance se détruit, et fournit de l'eau et de l'acide carbonique.

J'ai encore étudié l'action de l'acide bromhydrique sur l'azotate d'éthyle. J'ai observé la formation de l'éther bromhydrique et d'une grande quantité de vapeurs rutilantes, provenant de la décomposition de l'acide azotique formé.

L'acide bromhydrique, en se dissolvant dans un éther, détermine une élévation très-appréciable de température ; mais en général, pour déterminer la réaction, il faut chauffer pendant quelque temps le mélange à la température de 100 degrés.

Comme on le voit, les éthers sur lesquels j'ai étudié l'action

de l'acide bromhydrique se dédoublent tous et d'une manière parfaitement nette en acide et en éther bromhydrique. Ce sont aussi ceux qui, sous l'action de la potasse, se décomposent d'une manière constante. Il me reste à rechercher maintenant l'action du même hydracide sur les éthers tels que les éthers cyanique et cyanhydrique qui, traités par la potasse, se comportent d'une manière anormale. J'ai commencé des expériences à ce sujet, et je pense pouvoir bientôt avoir l'honneur d'en soumettre les résultats à l'Académie.

Ces expériences ont été exécutées dans le laboratoire de M. Cahours à l'École polytechnique.

Analyse des follicules de séné.

Par M. Batka.

Je me suis occupé cet été de l'analyse chimique qualitative des feuilles de séné, pour ma monographie du genre *Senna;* j'y ai constaté la présence de l'acide chrysophanique, qui y a été découvert par M. le docteur Martius; j'y ai trouvé en outre les matières suivantes, en dehors de l'analyse de MM. Lassaigne et Feneulle, que je me suis proposé de répéter, savoir :

Légumine (au lieu d'albumine).
Gomme et sucre.
Sennacrine (au lieu de cathartine) sans amertume.
Sennarétine.
Alcalis :
Magnésie et soude.
Acides :
Sennatannique.
Oxalique et carbonique.
Silicique.
Phosphorique.
Sulfurique.
Hydrochlorique.

Le principe amer des autres chimistes manque totalement, s'il n'y a pas mélange avec les feuilles de *Cynanchum Arguel*.

Sur la fermentation alcoolique.

Par M. Berthelot.

Les résultats sur le dégagement de chaleur qui accompagne les fermentations sont fort intéressants, alors qu'on se borne à envisager le dédoublement immédiat du sucre en alcool et acide carbonique ; mais ils le deviendront sans doute bien davantage, le jour où l'on connaîtra toute la série des phénomènes calorifiques qui se passent, soit dans la production du sucre au moyen des éléments, soit dans sa transformation complète en eau et acide carbonique. Pour me borner à cette dernière métamorphose, elle donne lieu à des conséquences bien différentes, suivant la manière dont on envisage le mode de formation, encore inconnu, de la molécule sucrée.

En effet, les corps dont la décomposition est accompagnée par un dégagement de chaleur doivent être, à mon avis, distingués en deux catégories tout à fait distinctes, savoir : ceux dont la formation, envisagée indépendamment de tout autre phénomène, a été accompagnée par un travail positif (en général, dégagement de chaleur), et ceux dont la formation a été accompagnée par un travail négatif (en général, absorption de chaleur).

Il est facile de concevoir l'existence des premiers composés, ceux dont la formation, aussi bien que la destruction spontanée, est accompagnée par une suite de dégagements de chaleur, c'est-à-dire résulte entièrement de travaux positifs ; mais il est difficile d'en citer des exemples incontestables, parce que les déterminations expérimentales relatives aux corps de cette catégorie sont trop peu nombreuses pour permettre de raisonner sans lacune, depuis un système initial constitué par les éléments libres, jusqu'à un système final constitué par ces mêmes éléments, soit libres, soit engagés dans des combinaisons telles que l'eau et l'acide carbonique, dont la chaleur de formation est complétement connue.

Cependant je pense qu'un grand nombre de composés dérivés de l'acide azotique, tels que l'azotate d'ammoniaque, le gaz des marais nitré, le phénol trinitré (acide picrique), etc., appartiennent à cette catégorie. Sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans des

hypothèses spéciales, il est permis d'admettre que la chaleur produite au moment de leur décomposition est due principalement à une combustion interne, c'est-à-dire à la réunion de l'oxygène, qui tire son origine de l'acide azotique, avec l'hydrogène ou le carbone, qui tirent leur origine de l'autre substance (gaz des marais, ammoniaque, phénol). La constitution des composés explosifs de cette nature, ne présente en réalité rien d'exceptionnel.

Il en est tout autrement des seconds composés, c'est-à-dire des corps explosifs formés par suite d'une absorption de chaleur, telle que nous sommes obligés de l'admettre dans la formation des composés binaires résolubles en leurs éléments (protoxyde d'azote, acide hypochloreux et autres, chlorure d'azote, etc.), comme aussi dans la formation des composés résolubles en leurs générateurs, ou en des corps équivalant à ces générateurs au point de vue calorifique (eau oxygénée, acide formique, etc.). Dans la plupart des cas, la formation des corps de cette espèce n'a lieu qu'à la condition de produire en même temps un composé complémentaire (eau, chlorure alcalin, acide chlorhydrique, sulfate de baryte, etc.), susceptible de fournir, au moment où il prend naissance, le travail, c'est-à-dire la chaleur nécessaire à la constitution du composé explosif. J'ai insisté ailleurs sur cette circonstance fondamentale, qui joue un si grand rôle en Chimie organique. La dissociation des corps explosifs de cette catégorie ne résulte pas d'une combustion interne : c'est une décomposition d'une nature bien différente.

Or il s'agit de savoir si les sucres appartiennent à la première catégorie (corps formés avec travail positif), ou bien à la seconde (corps formés avec travail négatif).

La solution de cette question dépend de la manière dont les sucres peuvent être formés au moyen de leurs éléments, cette formation étant envisagée en elle-même et indépendamment des autres réactions qui peuvent l'accompagner. C'est ce qu'il est facile de montrer en groupant les éléments de diverses manières. Je citerai seulement les suivantes, en partant de la formule de la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et du poids de 180 grammes qui lui correspond, pour plus de simplicité.

Groupement des éléments.		Chaleur de combustion correspondante (1).
Carbone et eau.	$C^{12}+H^{12}O^{12}$	576
Acide carbonique et gaz des marais.	$3C^2O^4+3C^2H^4$	680
Acide carbonique et alcool.	$2C^2O^4+2C^4H^6O^2$	652
Oxyde de carbone et hydrogène. . .	$6C^2O^2+6H^2$	804
Acide formique et hydrogène.	$6C^2H^2O^4+6H^2-6H^2O^2$	980

D'autre part, je calcule que la chaleur de combustion du sucre doit être voisine de 726 calories, d'après les nombres donnés par M. Dubrunfaut pour la chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique, et ceux donnés par MM. Favre et Silbermann pour la combustion de l'alcool.

Il s'agit maintenant de savoir si le sucre résulte de l'association du carbone avec les éléments de l'eau ou de l'association des éléments de l'alcool avec ceux de l'acide carbonique, auxquels cas la fermentation alcoolique serait comparable à la destruction de l'eau oxygénée et de l'acide formique. Mais le sucre peut également dériver de l'association de l'hydrogène avec les éléments de l'oxyde de carbone ou de l'acide formique; et cette dernière opinion me paraît la plus vraisemblable, parce que je pense que l'effet de la lumière dans la respiration végétale, première origine de la formation des sucres, est de décomposer à la fois l'acide carbonique et l'eau. S'il en était ainsi, la fermentation alcoolique consisterait essentiellement dans une combustion véritable, donnant naissance à de l'acide carbonique en vertu d'une réaction interne comparable à la combustion du carbone libre par l'oxygène libre. La quantité de chaleur dégagée, au moment de la formation de l'acide carbonique aux dépens du carbone et de l'oxygène combinés dans le sucre, est égale aux deux cinquièmes environ de la chaleur que produirait la formation de la même quantité d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène libre et du carbone libre, résultat qu'il est utile de mettre en évidence pour la théorie de la chaleur animale.

Quoi qu'il en soit, le chiffre 726 mesure (en sens inverse) le travail dépensé par la lumière solaire pour transformer l'eau et

(1) On prend ici comme unité la quantité de chaleur capable d'élever de zéro à 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau.

l'acide carbonique en sucre. La différence entre ce même chiffre et la chaleur de combustion de l'alcool, c'est-à-dire le nombre 74, donne la mesure approchée du travail qu'il faudrait dépenser pour reconstituer le sucre en réunissant l'acide carbonique et l'alcool, ou plus exactement, en réunissant les produits de la fermentation alcoolique.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Note sur le permanganate de potasse et ses incompatibles.

Le permanganate de potasse est employé depuis quelque temps en médecine, soit sous la forme de gargarisme, soit pour désinfecter certaines plaies. Ce sel, comme on le sait, est sous la forme de prismes très-déliés et d'un brun-noir brillant. Il est très-stable lorsqu'il est conservé seul; il est soluble dans l'eau et il lui communique une belle teinte pourpre-violette. Quoique ce soluté se conserve bien dans un flacon bouché à l'émeril, et à l'abri des rayons lumineux directs, il est préférable de n'en faire la solution qu'au fur et à mesure du besoin. L'eau employée doit être distillée et exempte de matières organiques, condition indispensable parce que ces substances le décomposent avec une extrême facilité. La simple fibre ligneuse ou le papier l'altère; aussi faut-il avoir le soin de ne pas filtrer au papier un soluté de permanganate de potasse. Toute infusion ou décoction est incompatible avec ce sel. En effet, si on fait un semblable mélange, au bout de peu de temps, la couleur rouge de la liqueur s'affaiblit, puis disparaît, et est remplacée par une teinte d'un brun sale; un abondant dépôt se forme, et le liquide surnageant reste incolore avec une réaction franchement alcaline.

Il résulte de tous ces faits qu'il faut éviter avec soin d'introduire dans des solutés de permanganate de potasse, des matières organiques qui presque toutes le décomposent.

Sur la préparation du tournesol; par M. de Luynes.

Sous le nom de tournesol, on connaît deux produits différents : le tournesol en drapeaux et le tournesol en pains. Ce dernier est employé comme réactif; il donne, avec l'eau ou l'alcool, une liqueur d'un bleu violet qui devient rouge clair par le contact des acides.

On sait que le procédé que l'on suit pour la préparation du tournesol consiste à colorer les lichens à orseille sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, en présence d'un grand excès de carbonate alcalin. M. Gelis a constaté l'exactitude de ces indications et a obtenu du tournesol de très-belle qualité, en traitant par l'ammoniaque les lichens à orseille mélangés avec la moitié de leur poids de carbonate de potasse. Du reste quel que soit le mode de préparation employé, on ajoute à la pâte du tournesol soit du carbonate soit du sulfate de chaux pour dessécher et conserver la matière colorante, qui ne constitue qu'une très-faible fraction du poids total des pains.

M. Dumas a démontré que lorsque l'orcine se colore sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, il ne se produit qu'une seule matière colorante qui est l'orcéine. En modifiant les circonstances dans lesquelles a lieu la coloration de l'orcine, M. de Luynes est parvenu à préparer un produit identique par ses propriétés au tournesol. Comme le tournesol n'a pas encore été obtenu au moyen de l'orcine, et comme quelques chimistes paraissent même douter qu'il en dérive, voici le procédé que M. de Luynes a suivi : il a mélangé dans des matras imparfaitement bouchés, de l'orcine avec 25 fois son poids de carbonate de soude cristallisé, et 5 fois son poids d'eau additionnée d'un poids d'ammoniaque liquide au plus égal à celui de l'orcine. Le tout a été chauffé à l'étuve entre 60 et 80 degrés pendant quatre ou cinq jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps. La liqueur, d'un violet bleu foncé, a été étendue d'eau et saturée par un léger excès d'acide chlorhydrique qui a précipité la matière colorante. Cette dernière, lavée et desséchée constitue le tournesol pur.

Ainsi préparé, le tournesol se présente sous la forme de petites masses irrégulières, possédant ces reflets irisés et métalliques

communs à la plupart des matières colorantes. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une teinte vineuse qui devient pelure d'oignon au contact des acides, et bleu violet au contact des alcalis. Il est très-peu soluble dans l'alcool qu'il colore en jaune. L'acide sulfurique concentré le dissout en prenant une coloration bleu-violacée très-riche, qui devient rouge clair par l'addition d'une grande quantité d'eau.

La solution alcoolique, étendue d'eau, constitue un réactif extrêmement sensible pour reconnaître les moindres traces des substances alcalines. En y ajoutant une très-petite quantité de potasse, on obtient une liqueur bleue qui, au contact des acides, de l'hydrogène sulfuré et des autres composés, se comporte de la même façon que la teinture de tournesol ordinaire.

Le tournesol sec, chauffé dans un tube, donne un dépôt abondant de charbon en dégageant de l'ammoniaque.

On sait que la préparation de la teinture de tournesol ordinaire exige un certain temps, qu'elle ne peut se conserver longtemps sans altération, et qu'il est nécessaire, pour la rendre suffisamment sensible, de saturer l'excès d'alcali qu'elle renferme. Le produit de M. de Luynes est inaltérable à l'état sec; la solution peut se préparer à froid avec une grande rapidité, et peut être employée immédiatement dans tous les essais au moyen des liqueurs titrées.

Sur une nouvelle substance alcaline découverte dans la racine d'aconit Napel; par MM. T. et H. Smith.

Pour isoler cette substance, on prépare un extrait acide avec le suc de la racine d'aconit, on épuise cet extrait par l'alcool, puis on mêle la liqueur avec un lait de chaux (750 grammes pour 25 kil. de racine fraîche); on ajoute après filtration de l'acide sulfurique jusqu'à cessation de précipité. La liqueur filtrée est soumise à la distillation pour retirer l'alcool. On sépare de la solution aqueuse qui reste une grande quantité de matière grasse verte, et on filtre.

Le liquide, ainsi obtenu, est fortement acide; on le sature peu à peu avec une solution de carbonate de soude, mais en le

laissant légèrement acide. Après un ou deux jours, les parois du vase sont couvertes de cristaux ; c'est le nouveau corps auquel les auteurs proposent de donner le nom d'*aconelline*. L'aconitine n'est pas précipitée tant que la liqueur reste acide.

30 centigrammes d'aconelline, administrés à un chat, n'ont pas paru l'incommoder. L'aconitine est un alcaloïde puissant, tandis que l'aconelline se combine aux acides en laissant les liqueurs alcalines, même quand elle est en excès.

L'aconelline est très-peu soluble dans l'eau et dans l'éther; elle est beaucoup plus soluble dans l'éther acétique, et elle est excessivement soluble dans le chloroforme. Elle présente toutes les réactions de la narcotine, et se colore comme elle en rouge, quand on la met en contact avec de l'acide sulfurique contenant une petite quantité d'acide nitrique.

En calculant l'équivalent de l'aconelline, MM. Smith ont trouvé 426,68, qui est aussi rapproché que possible de 427, équivalent de la narcotine. Ces savants se proposent de poursuivre leurs expériences, afin de savoir si l'identité des deux corps est absolue. Ils pensent aussi que les aconitines du commerce renferment de l'aconelline.

Sur la préparation de l'hypochlorite de soude.

Lorsqu'on emploie à la préparation de l'hypochlorite de soude une solution de bicarbonate de soude au lieu de carbonate de soude, on obtient un précipité de carbonate de chaux en poudre cristalline qui se dépose avec une extrême facilité, tandis que lorsqu'on emploie une solution de carbonate de soude ordinaire, on sait qu'on trouve une sorte de magma qu'il est difficile de séparer du liquide par décantation. L'expérience démontre aussi qu'un petit excès de bicarbonate de soude, dans la liqueur, est extrêmement avantageux sous plusieurs rapports. L'hypochlorite de soude, ainsi préparé, blanchit en une minute à peine les gravures et les imprimés de toute espèce, sans endommager le moins du monde le papier, surtout si l'on a le soin d'immerger ensuite pendant quelques instants les objets blanchis dans de l'eau où l'on a dissous une petite quantité de sulfate acide de soude. (*Société d'encouragement.*) T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 4 janvier 1865.

Présidence de M. ROBINET.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. Robinet donne lecture d'une lettre de M. Boudet, datée de Cannes, dans laquelle l'honorable président pour l'année 1864, rappelle à la Société les travaux importants qu'elle à accomplis durant l'année qui vient de s'écouler, et la félicite de l'attitude digne et élevée qu'elle a su prendre dans le débat des intérêts professionnels.

M. Robinet, président pour l'année 1865, dans une allocution vivement applaudie, remercie la Société de l'avoir, pour la seconde fois, appelé à l'honneur de la présider.

M. Tassard, vice-président pour l'année 1865, et M. Roussin, secrétaire annuel, prennent place au bureau de la Société.

M. le secrétaire général donne lecture de la correspondance manuscrite qui comprend une lettre de M. Stan. Martin, relative aux graines du savonnier dont il présente un échantillon, ainsi qu'à la culture du cacaoyer dans le Nicaragua, par M. Menier.

La correspondance imprimée comprend :

Deux brochures de M. Pollaci, correspondant de la Société à Florence, lesquelles sont renvoyées à l'examen de M. Robinet, le Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles, le Journal de pharmacie d'Anvers, le Journal de pharmacie de Lisbonne, deux numéros du *Pharmaceutical journal*, le Journal de chimie médicale, le Journal de pharmacie et de chimie, trois numéros de *El restaurador pharmaceutico*, le compte rendu de la Société d'émulation et de prévoyance des pharmaciens de l'Est, une brochure de M. Husson, pharmacien, sur l'origine de l'espèce humaine, le compte rendu de la huitième session des Sociétés pharmaceutiques de France.

M. Larroque fait à la Société la communication suivante : « dans la nuit du samedi au dimanche 18 décembre 1864, « il tomba beaucoup de neige dans le canton de Balleroy « (Calvados). Le dégel commença le mardi, et vers quatre « heures du soir, comme il ne restait presque plus de neige, « il parut tout à coup des vapeurs rougeâtres, semblables aux « vapeurs nitreuses, qui bientôt se changèrent en vapeurs « blanches, et, après un parcours d'environ 100 mètres, se « perdirent dans la forêt ou dans la rivière. Ces vapeurs « avaient pris naissance dans une prairie où toute l'année des « animaux prennent leur nourriture. »

M. Mayet présente, au nom de M. Victor Garnier, la formule d'un sirop de quinquina ferrugineux (commissaires : MM. Mayet et Lefort).

On procède ensuite à l'élection d'un membre résidant : M. Delpech, pharmacien à Paris, ayant réuni l'unanimité des suffrages, est proclamé par M. le président, membre de la Société.

M. le président entretient la Société de pharmacie du résultat que lui ont fourni diverses déterminations hydrotimétriques de l'eau de Seine, et de la curieuse conséquence qui en résulte. L'eau de la Marne, presque toujours trouble, marque constamment de 24° à 25° à l'hydrotimètre, et suit toujours la rive droite de la Seine. L'eau de la Seine, beaucoup plus limpide, marque 20° à l'hydrotimètre, et se trouve rejetée vers la rive gauche par le courant précédent. Si l'on prend le degré hydrotimétrique de l'eau puisée sur la rive droite, on trouve toujours de 23° à 25° ; si l'on opère, au contraire, sur de l'eau puisée sur la rive gauche, on trouve 20°. La séparation des deux courants persiste pendant un assez long parcours ; les indications hydrotimétriques, tout aussi bien que la couleur des deux eaux, permettent de le vérifier. A Chaillot même, on constate encore deux degrés de différence entre la rive droite, et la rive gauche. Or, à Paris, les principales stations de puisement de l'eau étant situées sur la rive droite du fleuve, et le degré à l'hydrotimètre étant en moyenne de 24°, on est autorisé à dire que l'on ne boit pas d'eau de Seine à Paris, mais en réalité de l'eau de Marne.

Cette communication donne lieu à quelques observations de la part de MM. Vuaflart et Lefort.

La parole est donnée ensuite à M. Vuaflart, au nom de la commission chargée de vérifier les comptes du trésorier. Le rapporteur conclut à ce que la Société approuve la gestion du trésorier, et lui adresse des remercîments.

M. Vuaflart, à la suite de ce rapport, propose à la Société de verser cette année une somme de 100 francs au bureau de bienfaisance du 5e arrondissement. Cette proposition est mise aux voix et adopté.

Après ces diverses communications, la Société se forme en comité secret pour entendre un rapport de M. Lefort sur les titres des candidats aux places de correspondants nationaux de la Société.

La séance est levée à quatre heures.

CHRONIQUE.

Une méprise déplorable a coûté la vie à une malheureuse mère de famille, à la femme Hélie, de Carisey, près Tonnerre. Se sentant depuis quelque temps indisposée, elle avait manifesté l'intention de prendre de l'eau de Sedlitz. On lui dit qu'elle trouverait chez la femme Roy, épicière, du sel de Sedlitz, et une voisine lui indiqua la quantité de 50 grammes comme celle qui lui avait été ordonnée à elle-même. Au lieu de sel de Sedlitz, la femme Hélie prit du sel de nitre; l'erreur paraît être venue de la femme Roy, qui se serait trompée en remettant du sel de nitre au lieu de sel de Sedlitz. Traduite devant le tribunal correctionnel de Tonnerre, la femme Roy soutient qu'on lui a demandé du sel de nitre, qu'elle s'est même étonnée de cette quantité de 50 grammes.

Mais en admettant même cette version, la femme Roy n'en a pas moins contrevenu, dit le ministère public, aux règlements qui n'autorisent jamais les épiciers à vendre des drogues à dose médicinale.

Le tribunal, reconnaissant que l'erreur qui a causé la mort

de la femme Hélie, provenait de la faute de la femme Roy, a condamné celle-ci pour homicide par imprudence à huit jours de prison et 50 francs d'amende.

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

Sur l'avis que leur a transmis M. Boullay qu'on s'occupait d'élever une statue, un monument durable pour consacrer la gloire de notre savant Vauquelin, ses neveux, MM. Jacques et Armand Vauquelin, en réponse au président du comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*, lui ont adressé la lettre suivante que nous nous empressons de publier :

A Monsieur Boullay, vice-président du comité d'exécution de la statue.

« Monsieur,

« Ainsi que vous l'avez attendu de nous à juste titre, seuls et derniers héritiers du chimiste Vauquelin, nous considérons comme un honneur et un devoir de nous associer, par le rôle modeste de souscripteurs (le seul qui nous convienne), à l'œuvre que vous préparez pour perpétuer le souvenir de la gloire de notre oncle.

« Nous devons, en effet, être des premiers à désirer la réalisation de votre pensée, et à l'aider. Veuillez donc considérer cette lettre comme un engagement réel à une souscription de 2,000 francs.

« A côté du génie du savant, vous mettez les qualités de l'homme. Permettez-nous de nous placer à ce seul point de vue pour vous prier d'accepter et de transmettre à MM. les membres du comité d'exécution nos félicitations les plus vives sur la pensée glorieuse pour vous de cette œuvre qui met dans un relief éclatant, en même temps que la reconnaissance de votre esprit, la générosité de votre cœur.

« Recevez, etc.,

Signé,

Jacques VAUQUELIN, Maire de Beuzeville (Eure).

Armand VAUQUELIN, Maire de Saint-Maclou (Eure).

Décret impérial relatif au stage des élèves en pharmacie qui se destinent au service de santé militaire.

ART. 1er. L'École impériale du service de santé militaire (de Strasbourg) admet des élèves en pharmacie qui ne remplissent pas préalablement la condition de trois années de stage dans une pharmacie civile.

Ces élèves sont appelés, à la fin de la troisième année d'études, à subir les examens probatoires pour le titre de pharmacien de première classe. Ils reçoivent un certificat provisoire constatant qu'ils ont satisfait à ces examens, mais le diplôme de pharmacien de première classe ne leur est délivré qu'alors qu'ils justifient de trois années de stage, exigées par la loi.

L'année passée en qualité d'élève stagiaire à l'École impériale d'application du Val-de-Grâce, et chacune des années de service en qualité d'aide-major de deuxième classe dans les hôpitaux militaires, sont comptées à ces élèves pour autant d'années de stage.

ART. 2. Les dispositions du décret du 27 avril 1864, qui sont contraires au présent décret, sont et demeurent abrogées.

Il résulte de ce décret : 1° que les jeunes gens pourvus du diplôme de bachelier ès sciences et ayant eu moins de 21 ans au 1er janvier de l'année courante pourront être admis à l'école de Strasbourg, en qualité de pharmaciens-élèves ; 2° que les trois années de stage dans une pharmacie civile exigées par la loi sont remplacées par trois années de service dans les hôpitaux militaires.

Des bourses et des trousseaux sont accordés aux élèves qui ont fait constater l'insuffisance des ressources de leur famille pour leur entretien à l'Ecole.

Les frais d'inscriptions, d'examens, etc., sont payés par le ministre de la guerre.

La durée du stage au Val-de-Grâce est d'un an. Les élèves stagiaires reçoivent, pendant leur séjour à l'Ecole, 2,160 francs par an et une indemnité de première mise d'habillement fixée à 500 francs.

REVUE MÉDICALE.

Société de chirurgie. — Discussion sur les conditions de salubrité des hôpitaux.

Sur une motion de M. V. Trélat et à l'occasion du projet de reconstruction de l'Hôtel-Dieu, la Société de chirurgie s'est livrée à une discussion approfondie sur les principes d'après lesquels un hôpital doit être établi pour être parfaitement salubre. L'auteur de la motion, et MM. Léon Lefort, Giraldès, Verneuil, Boinet, Legouest, Voillemier, Broca, Gosselin, Larrey, Guérin et Blot ont été entendus dans une série de séances fort intéressantes. Ces débats n'ont pas duré moins de deux mois et se sont terminés par l'adoption des conclusions suivantes, présentées à l'approbation de la Société par MM. Trélat, Legouest, Giraldès, Lefort et Verneuil :

« La Société de chirurgie de Paris, voulant contribuer, dans la mesure de ses efforts, à soustraire la pratique de l'art à la funeste influence des complications nosocomiales et à dégager pour l'avenir la responsabilité de la science, a jugé opportun, à propos de la reconstruction de l'Hôtel-Dieu, de rappeler ou d'établir les principes suivants :

« 1° Un hôpital doit être situé dans un lieu découvert, sur un sol et sur un terrain déclive. Ce terrain doit être vaste. Un espace superficiel de 50 mètres carrés par malade représente un minimum qui devra, autant que possible, être dépassé, et qui, d'ailleurs, doit croître progressivement avec le nombre des malades.

« 2° L'atmosphère d'un hôpital sera d'autant plus pure qu'il sera plus éloigné des agglomérations populeuses. On ne devrait conserver au centre des villes que des hôpitaux d'urgence, nécessairement restreints, et des hôpitaux d'enseignement. Cette mesure de salubrité serait en même temps une mesure d'économie et permettrait aux grandes villes comme Paris d'installer des hôpitaux sur de vastes terrains peu coûteux.

3° De bonnes dispositions hygiéniques sont faciles à obtenir

dans des hôpitaux de 200 à 250 malades. Elles deviennent à peu près impossibles à réaliser dans les grandes villes, si l'on dépasse le double de ce chiffre. Dans ces limites de nombre, les dépenses de toute nature ne sont pas plus élevées que pour des hôpitaux plus populeux.

4° Les éléments de l'atmosphère se mélangeant surtout dans le sens horizontal, il faut combattre par l'espacement les effets de contact et de proximité qui constituent l'encombrement, et qui se produisent de malade à malade, de salle à salle, de bâtiment à bâtiment.

5° Ce n'est pas seulement en augmentant l'espace cubique alloué à chaque malade, mais encore et surtout en augmentant l'espace superficiel, aujourd'hui insuffisant dans nos hôpitaux civils, qu'on luttera efficacement contre les influences contagieuses. Pour des motifs de même ordre, il est indiqué de ne pas multiplier les étages, chacun de ceux-ci engendrant une couche atmosphérique plus ou moins viciée. Au point de vue rigoureux de l'hygiène, on ne devrait jamais superposer plus de deux rangées de malades.

6° Ce serait une illusion de croire qu'un large cube d'air à l'intérieur des salles remplace le manque d'espace et d'aération extérieure; de croire qu'une abondante ventilation artificielle supplée à l'une ou à l'autre des conditions précédentes.

Rien ne supplée à l'insuffisance ou au défaut de l'aération naturelle.

7° Les bâtiments, complétement isolés, ayant tous la même orientation, exposés sans aucun obstacle aux rayons du soleil, à l'action de la pluie et des vents, seront disposés sur une seule ligne ou en lignes parallèles, à larges intervalles de 80 à 100 mètres, de manière à obtenir une séparation efficace, et une libre et facile aération extérieure.

8° De petites salles de quinze à vingt lits sont faciles à surveiller au point de vue des soins; les chances de contagion directe moindres aussi, l'enlèvement de toutes les impuretés plus rapide. Elles doivent être préférées pour les services ordinaires, sans préjudice de dispositions spéciales à adopter pour certaines catégories de malades qui réclament un plus large espacement et l'*isolement* dans des chambres séparées.

« 9° Le mobilier des salles ne doit apporter aucun obstacle à la circulation de l'air. Il est nécessaire que des chefs de service aient le droit de faire supprimer les rideaux des lits lorsqu'ils le jugent convenable.

« 10° Les salles seront séparées par les paliers et les pièces de service. Il serait avantageux que l'une d'elles pût recevoir, pendant le jour et pour les repas, tous les malades qui se lèvent; ce qui serait une évacuation incomplète, mais quotidienne de la salle.

« 11° L'évacuation périodique et régulière des salles et leur repos pendant un temps de plusieurs mois donnent, dans les hôpitaux militaires français et les hôpitaux étrangers, des résultats qui indiquent l'adoption générale de cette mesure, particulièrement impérieuse en temps d'épidémie.

« 12° Tout sera disposé pour que les matières odorantes et infectantes, déjections, objets de pansements, eaux de lavage, etc., puissent être rapidement détruites ou enlevées, qu'elles ne séjournent jamais à l'intérieur ou à proximité des pièces occupées par les malades, et ne donnent lieu à aucune émanation appréciable.

« 13° L'institution près l'administration centrale des hôpitaux d'un comité consultatif d'hygiène et de salubrité permanent, et ayant des séances périodiques, comité composé de médecins, de chirurgiens, d'administrateurs, d'ingénieurs et d'architectes, et pouvant éventuellement appeler dans son sein, avec voix délibérative, tous les chefs de service ne faisant pas partie du comité; l'institution d'assemblées périodiques des médecins, chirurgiens et administrateurs de chaque hôpital, fourniraient à l'administration des lumières et un contrôle qui lui permettraient de marcher plus sûrement dans la voie du progrès qu'elle poursuit.

Eclairée par une longue discussion à laquelle ont pris part un grand nombre de ses membres, la Société de chirurgie regretterait que, dans son projet d'Hôtel-Dieu, l'administration méconnût ou négligeât quelques-uns de ces principes. Elle pense que ni les besoins de la population, ni ceux de l'enseignement, ne réclament aujourd'hui un hôpital de 600 lits dans la Cité; qu'un tel hôpital serait dans de mauvaises conditions, sous le

rapport de l'emplacement, de l'espace, du nombre des lits, de la disposition des bâtiments, de l'aération de l'édifice.

Elle souhaite que ses observations soient entendues et qu'elles contribuent à faire adopter un projet conforme aux exigences fondamentales de l'hygiène hospitalière.

Société médicale des hôpitaux. Questions relatives à l'isolement des malades atteints d'affections contagieuses ou infectieuses, spécialement des malades affectés de variole.

Une circulaire adressée à chacun des médecins et chirurgiens des hôpitaux par M. le directeur de l'assistance publique, les invitait à faire connaître, sur ce sujet, les résultats de leur expérience et à formuler leur opinion sur les avantages du système actuellement en vigueur et sur le maintien du statu quo; ou, en cas de négative, sur les inconvénients de ce système et sur le meilleur mode de séparation des maladies contagieuses. La société a décidé qu'au lieu de réponses individuelles pouvant laisser le doute et l'incertitude dans l'esprit de l'administration, une réponse collective serait adressée à M. le Directeur de l'assistance publique.

Cette question a été l'objet d'une étude approfondie au sein d'une commission, d'un rapport très-substantiel de M. Vidal, d'une discussion sérieuse au sein de la société. Pour plus de précision on ne s'est occupé que des mesures à prendre à l'égard des malades affectés de variole et les conclusions suivantes proposées par la commission ont été adoptées à la presque unanimité dans les séances des 28 septembre et 12 octobre 1864 :

« 1° Il est urgent d'isoler les malades atteints d'affection varioleuse (variole et varioloïde).

« 2° Les bons résultats de l'isolement par les méthodes mises en usage dans les asiles de convalescence de Vincennes et du Vésinet, dans les hôpitaux de l'armée et de la marine et dans les établissements hospitaliers d'Allemagne, de Danemark, de Russie, de Suisse, etc., démontrent la possibilité d'éviter les dangers dont la crainte a fait ajourner jusqu'ici une mesure salutaire.

« 3° La création d'un hôpital spécial n'est pas nécessaire et pourrait avoir des inconvénients.

« 4° La construction, dans chaque hôpital, d'un pavillon isolé, avec service particulier et indépendant, composé de chambres de deux à quatre lits pour la variole, et de quatre à six lits pour la varioloïde, avec une ventilation de 120 à 150 mètres cubes par heure et par malade, permettraient de séparer, aussi complétement que possible, les varioleux et de les traiter dans des conditions favorables à leur guérison.

« 5° Dans les hôpitaux dont les dispositions actuelles ne permettraient pas la construction d'un pavillon isolé, il est nécessaire et il serait possible de séparer les varioleux des autres malades, en les réunissant dans des chambres de deux à quatre lits pour la variole, de quatre à six lits pour la varioloïde, chambres groupées dans un quartier indépendant des autres services.

« 6° Il serait avantageux, dans le pavillon ou le quartier des varioleux, de réserver des chambres d'alternance. »

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'acide abiétique, par M. MAHLY (1). — Suivant l'auteur, la *colophane* n'est autre chose que de l'acide abiétique anhydre. L'acide *sylvique* est de l'acide abiétique impur La colophane s'hydrate et devient cristallisable, tout comme l'acide *pinique* lorsqu'après l'avoir fait dissoudre dans de l'alcool aqueux, on laisse reposer pendant quelque temps; avec l'alcool absolu on n'obtient rien de cristallin.

L'eau d'hydratation qu'elle a ainsi acquise, ne s'en va plus sous l'influence de la chaleur.

L'auteur a observé aussi ce phénomène d'hydratation sur des pins qui avaient laissé suinter de la résine; les gouttes durcirent peu à peu mais restèrent limpides tant que dura le beau

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, p. 249.

temps; survint la pluie : aussitôt toutes les perles devinrent opaques et friables, par suite d'hydratation et de cristallisation.

La résine qui découle des abiétinées contient environ 90 pour 100 d'acide abiétique anhydre, on n'y trouve ni acide pinique ni acide sylvique qui, comme nous l'avons vu, n'existent pas; peut-être même pas d'acide pimarique dont M. Mahly ne parle également qu'avec réserve.

La colophane offre tous les caractères de l'anhydride abiétique. Elle se ramollit entre 90° et 100° et fond à 165°. Au contraire, l'acide abiétique hydraté, supporte 100° C. sans le moindre changement.

Sur les principes qui accompagnent l'esprit de bois brut, par M. Dancer (1). — Ces principes sont l'acétate de méthyle, l'acétone et le biméthylacétal. L'auteur est convaincu que les substances décrites sous le nom de *lignone* et de *xylite* ne sont autre chose qu'un mélange de ces différentes matières.

Quant au biméthylacétal, il est identique à celui que M. Wurtz a obtenu en oxydant un mélange formé d'alcool méthylique et qu'il a représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C\ H^3 \\ C^2\ H^4 \\ C\ H^3 \end{matrix}\right\} O^2$$

et que dans la notation ordinaire, on formule par

$$C^8\ H^{10}\ O^4.$$

Sur la catéchine, par MM. Kraut et Van Delden (2). — Les auteurs confirment d'abord la composition que M. Neubauer a déduite de ses analyses de la catéchine; ils admettent aussi avec lui ce fait que la catéchine n'est pas un glucoside. Séchée à 100° dans un courant de gaz hydrogène, elle a pour formule $C^{24}\ H^{12}\ O^{10}$.

---

(1) *Ann. chem. pharm.*, CXXXII, p. 241.
(2) *Ann. chem. pharm.*, t. [illegible], p. [illegible].

Une dissolution bouillante de catéchine dans l'alcool, traversée par un courant d'hydrogène saturé de gaz chlorhydrique se prend, au bout de deux heures environ, en une bouillie de cristaux constituant la *catéchurétine* laquelle séchée à l'air, offre la composition $2C^{24}H^{10}O^{8} + 7HO$. A 100°, dans un courant d'hydrogène, elle perd 14.51 p. 100 d'eau ; le calcul en veut 12.6.

Avec l'eau de brome, la catéchine donne de la catéchurétine bromée $C^{24}Br^{4}H^{6}O^{8}$. D'après ce qui précède, la catéchurétine serait un isomère de l'acide piperique.

Dans un récent travail, MM. Schutzenberger et Rack sont arrivés à des résultats à peu près semblables; en même temps ils font connaître des dérivés nouveaux tels que la catéchine benzoïque (*Bullet. de la société industr.* de Mulhouse, 1864, p. 310).

Sur une réaction de la tyrosine; par M. L. Meyer (1). — On sait par M. Reinhold Hofmann, que la tyrosine donne avec l'azotate neutre de mercure $AzO^{5}HgO$ un précipité rouge, floconneux, qui se dépose promptement dans un liquide incolore; cette réaction est d'une sensibilité extraordinaire quand on opère bien, mais elle ne réussit pas toujours, en sorte qu'elle a été abandonnée par beaucoup de chimistes.

M. Meyer ayant reconnu le côté vicieux du procédé, a trouvé moyen de lui donner la constance qui lui manquait; tout le secret consiste dans l'intervention de l'acide azoteux ou d'un azotite; voici comment il faut opérer pour réussir à coup sûr, même lorsqu'il n'y a que des traces de tyrosine en présence.

On se procure d'abord une dissolution d'azotate neutre, au moyen de l'acide azotique pur et d'un excès d'oxyde de mercure, puis on opère à chaud la dissolution de la matière censée contenir de la tyrosine; on fait bouillir, et on ajoute du réactif tant qu'il se forme un précipité; un excès d'azotate ne gêne pas. Jusque-là le précipité est jaunâtre; si maintenant on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique fumant, étendu de beaucoup d'eau (2), et qu'on fasse bouillir dans l'intervalle de chaque

---

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, p. 156.

(2) Toutes ces précautions sont recommandées par ce fait que le préci-

addition, le précipité bleuâtre devient rouge, à moins que le liquide soit par trop étendu; dans lequel cas, de blanc laiteux il devient rose, et ne dépose des flocons rouges qu'au bout de quelque temps.

Le précipité, même lavé, contient une proportion appréciable de mercure.

Sur l'extrait de viande; par M. LIEBIG (1). — M. Liebig a publié il y a dix-huit ans (*Annuaire de chimie*, 1848, p. 402), un important travail sur la chair musculaire et les principes nutritifs qu'elle peut céder à l'eau; il a préparé à cette occasion un extrait de viande dont il a constaté les propriétés nutritives. Depuis lors cet extrait de viande (*extractum carnis*) a été adopté par la pharmacopée de Bavière, ce qui a conduit les médecins à le prescrire dans certains cas d'affaiblissement, de gastralgie, de digestion difficile, etc.; il a été si bien accueilli par le public allemand qu'aujourd'hui il est consommé avec plaisir, non-seulement par les malades, mais même par les personnes en bonne santé.

En rappelant à cette occasion ce que déjà Parmentier et Proust avaient dit des qualités nutritives de l'extrait de viande, M. Liebig ajoute qu'il suffit de 500 grammes de cette substance pour préparer, avec du pain, des pommes de terre et du sel, un pot au feu excellent pouvant suffire à cent vingt-huit hommes. Le passager qui, à bord, n'a d'autre ressource que la viande fumée ou ayant perdu, par la salaison, ses éléments les plus nutritifs, remplacera ceux-ci avantageusement au moyen de l'extrait de viande. Le voyageur y trouvera les mêmes ressources, et les ménages allemands ne demanderaient pas mieux que de faire entrer cet aliment dans leur ordinaire s'il pouvait être obtenu à un prix suffisamment rémunérateur.

Pendant quinze ans, M. Liebig a fait tous ses efforts pour appeler l'attention sur la possibilité de préparer à bas prix, cette

---

pité rouge est extrêmement soluble dans l'acide azotique; la dissolution prend alors une couleur rouge qu'un excès d'acide détruit complétement.

(1) *Journ. prakt. chem.*, t. XCIII, p. 294.

substance, en prenant la matière première dans les pays où elle ne coûte presque rien, comme en Australie, en Podolie ou à Buenos-Ayres. Ce n'est que depuis deux ans qu'il a réussi à se faire entendre; l'homme qui a exécuté ce programme économique est un ingénieur, M. Giebert, qui a vécu pendant longtemps dans l'Uruguay où, dit-il, on abat les bœufs et les moutons par milliers uniquement pour leurs peaux et leur graisse, jetant à la rivière la viande dont la moindre partie est soumise à la salaison. Frappé de ce gaspillage, il s'est souvenu des travaux de M. Liebig, qu'il alla trouver tout exprès pour obtenir son concours scientifique, ce qui lui fut accordé avec empressement.

Sous la direction de M. Pettenkofer, dans la pharmacie duquel l'extrait de viande se prépare sur une grande échelle, M. Giebert fut mis au courant de cette fabrication; il vient de l'inaugurer dans l'Uruguay et d'en adresser les prémisses à Munich; elles consistent en 40 kilogrammes d'extrait de viande de bœuf et 15 kilogrammes d'extrait de mouton. Le produit a été trouvé excellent.

En consentant à donner son nom à cette précieuse substance alimentaire, M. Liebig, a imposé au producteur des conditions dictées par une saine philanthropie; avant tout il veut que cet extrait soit dénué de corps gras afin de n'être pas exposé à rancir, qu'ensuite il ne contienne pas de gélatine en excès afin d'être moins disposé à moisir.

L'illustre maître s'assurera par l'analyse, de la qualité de chaque envoi qui ne devra pas être inférieur à 2,500 kilogrammes par mois et qui devra être livré au commerce munichois à un prix qui ne dépassera pas le tiers du prix de l'extrait de viande actuellement en consommation.

L'absence de la graisse et d'un excès de gélatine importe essentiellement à la conservation de cette substance alimentaire que l'on ne doit pas confondre avec ce qu'on appelle *tablettes de bouillon* ou aussi *consommé*. Préparé dans les conditions voulues, l'extrait de viande se maintient bon presqu'indéfiniment, à en juger par des échantillons préparés depuis quinze ans et que M. Liebig a vus aussi frais qu'au premier jour.

Ces résultats donnent une incontestable actualité au mémoire de 1847; nous ne pouvons qu'y renvoyer en rappelant toutefois,

par quels moyens on peut distinguer l'extrait de viande de bon aloi d'avec l'extrait falsifié. Le premier cède à l'alcool près de 80 pour 100 de substance, tandis que les tablettes de bouillon n'en abandonnent que 4 à 5 pour 100 à ce liquide.

D'ailleurs la dissolution obtenue avec l'extrait pur renferme de la créatine et de la créatinine; la propriété de cette dernière d'être précipitée par le chlorure de zinc fournit un nouveau caractère qui sera corroboré par la nature des sels obtenus en incinérant l'extrait de viande, sels qui consistent principalement en phosphates solubles. (*Annuaire de Chimie* de MM. Millon, Reiset et Nicklès. Année 1848, p. 421.)

Épuration de la paraffine brute; par M. Kletzinsky (1). — La paraffine brute souillée d'huiles empyreumatiques est épurée et purifiée par différents procédés, soit au moyen de la force centrifuge, soit au moyen de l'acide sulfurique. Les divers essais entrepris pour trouver des modes d'épuration plus simples ont amené la découverte de deux procédés que voici :

On fait fondre la paraffine brute et l'on y incorpore de l'hypochlorite de chaux en poudre, environ 10 pour 100; la masse blanchit et donne lieu à un abondant dégagement d'oxygène. On coule dans de l'acide chlorhydrique affaibli et l'on fait bouillir, jusqu'à ce que toute la paraffine se soit séparée à la surface; où elle ne tarde pas à se figer.

Un second procédé (2) consiste à chauffer la paraffine brute avec 10 fois son volume d'alcool amylique; on filtre bouillant. La matière goudronneuse reste sur le filtre; les huiles demeurent en dissolution, tandis que la paraffine pure se sépare par le refroidissement. Elle se présente alors en lamelles nacrées. On exprime, on triture une ou deux fois avec de l'alcool amylique

---

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 350.

(2) Ce second procédé est de M. Rohart, qui l'a inventé il y a plusieurs années déjà, après qu'il eût reconnu le pouvoir dissolvant considérable exercé sur la paraffine par l'alcool amylique.

J. N.

froid, on exprime à nouveau, on lave à l'alcool amylique et l'on fait fondre. Le produit constitue de la paraffine pure.

Essai de l'essence de moutarde (1). — L'essence de moutarde bien pure se colore à peine dans l'acide sulfurique concentré; cependant, elle s'y dissout; mais les huiles souvent ajoutées frauduleusement se colorent toutes en présence de cet acide et donnent lieu à une coloration rouge ou brune, de ce nombre entre autres, la benzine qu'on extrait du goudron de lignite.

Pour faire l'essai on introduit dans un petit tube, 5 gouttes d'essence avec 50 gouttes d'acide sulfurique concentré et incolore, puis on agite. La coloration ne tardera pas à se manifester s'il y a eu fraude.

Le pétrole rectifié fait exception; l'acide sulfurique ne le colore pas; sa présence est dénotée par son insolubilité dans l'acide sulfurique; pour mettre ce fait en évidence il faut opérer sur une vingtaine de gouttes d'huile essentielle; l'essence de moutarde se dissout tandis que le pétrole surnage à l'état d'huile limpide.

Dégagement spontané de l'iode libre dans une eau minérale; par M. WITTSTEIN (2). — Une bouteille à moitié vide d'eau minérale de Heilbronn, source d'Adelheid, ayant été débouchée au bout de plusieurs années d'abandon, on fut frappé de l'odeur d'iode répandue par l'eau minérale; celle-ci bleuissait d'ailleurs le papier amidonné et contenait, par conséquent, de l'iode libre. L'expérience ayant été répétée sur deux autres bouteilles de cette eau minérale, échoua pour l'une et réussit pour l'autre, à ce point que le papier amidonné était bleui rien que par son immersion dans l'air de la bouteille (3).

J. NICKLÈS.

---

(1) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1071.

(2) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1069.

(3) M. Wittstein explique ce dégagement d'iode en admettant que, au contact du gaz carbonique de l'air, l'iodure de sodium de l'eau minérale s'est

Sur les halo-thallates.

Suite au dernier mémoire (p. 22 de ce volume)

Par M. J. Nicklès.

Une erreur typographique s'est glissée dans notre dernier mémoire; en voici la rectification :

Page 27, alinéa 4, ligne 2, au lieu de :

« Noircissant en présence de l'ammoniaque, »

Lisez : « Solubles dans l'ammoniaque. »

Ajoutons qu'avec ces flocons bruns il s'en forme de blancs qui ne sont que du chlorure d'argent;

Et que le précipité blanc formé dans les chloro ou les bromo-thallates alcalins, par l'azotate de bismuth, ne renferme pas absolument tout le thallium; car les eaux mères en retiennent suffisamment pour verdir, quelque peu, les flammes faibles exemptes de soude.

---

transformé en acide iodhydrique, très altérable comme on sait. Les iodures alcalins ne se décomposant pas dans cette circonstance, il faut chercher une explication plus plausible; en voici deux :

1° Si l'on admet qu'une partie de l'iode se trouve à l'état d'acide iodique, le dégagement d'iode libre doit arriver forcément en vertu de l'équation

$$NaO\,IO^5 + 5Na\,I + 6\,CO^2 = 6CO^2\,NaO + 6I$$

2° Dans les eaux minérales abandonnées à elles-mêmes, il se forme de l'acide azoteux lequel, comme on sait, a pour propriété caractéristique de dégager l'iode des iodures (ce journal, t. XLI, p. 340 et 437.)

J. N.

Recherches sur l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux, pour servir à l'étude des vins plâtrés;

Par MM. Bussy et Buignet.

Mémoire lu à l'Académie des sciences, dans sa séance du 30 janvier 1865.

L'usage d'ajouter du plâtre au vin, soit à la cuve au moment de la fermentation du moût, soit au vin lui-même lorsque la fermentation est terminée, est aujourd'hui assez généralement répandu dans certaines régions viticoles. Cette pratique s'applique particulièrement aux vins très-colorés, chargés d'une forte proportion de crème de tartre, et qui, probablement en raison de cette constitution, sont d'une conservation difficile, et ne peuvent, en général, supporter de longs voyages sans s'altérer notablement.

L'addition du sulfate de chaux paraît avoir pour résultat d'atténuer, dans ces vins, la teinte brune qu'ils présentent et de leur donner une nuance plus vive; elle les rend susceptibles d'une plus longue conservation et propres à supporter plus facilement les déplacements, circonstance particulièrement précieuse pour le commerce.

Bien que le plâtrage des vins remonte à une époque très-éloignée et qu'il se pratique sur une très-grande échelle, aucun fait notoire ne s'est révélé jusqu'ici, duquel il soit permis d'inférer que les vins plâtrés apportent quelque trouble spécial à la santé des personnes qui en font usage. Néanmoins, et bien que le sulfate de chaux puisse être considéré en lui-même comme une substance à-peu près inerte, la seule addition au vin d'une matière minérale étrangère dont on n'aperçoit pas clairement l'influence sur l'économie devait éveiller, et a éveillé en effet, l'attention des hygiénistes.

Des doutes ont été émis sur la complète innocuité de cette pratique. Beaucoup de rapports ont été adressés à l'administration, aux chambres de commerce, aux tribunaux, ayant pour objet de les éclairer sur la composition des vins plâtrés

et sur l'influence présumée que leur emploi peut exercer sur la santé.

Parmi ces travaux, et en nous bornant au point de vue purement chimique, nous pouvons citer les observations de M. Poggiale, l'un des inspecteurs généraux du service de santé de la guerre (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1859, t. XXXVI, p. 164), et un remarquable rapport présenté à la chambre de Commerce de Montpellier par MM. Bérard, correspondant de l'Académie, Chancel et Cauvy.

Ces travaux sont loin toutefois d'avoir résolu toutes les difficultés que soulève la question des vins plâtrés. C'est dans l'espoir de jeter quelque jour sur ce sujet encore très-controversé, et dont l'importance n'échappe à personne, que nous avons entrepris les expériences dont nous présentons aujourd'hui le résumé à l'Académie. Cette étude devait être le point de départ et la base d'un travail plus étendu sur la constitution chimique des vins plâtrés. Distraits momentanément de nos recherches par d'autres occupations, nous nous proposions de les reprendre et de les compléter ultérieurement, lorsque nous avons eu connaissance du prix proposé par la Société impériale et centrale d'Agriculture, précisément sur la question du plâtrage des vins. Ne prévoyant pas pouvoir donner suite en temps utile à nos premières observations, nous nous décidons à les publier dans l'état où elles se trouvent, espérant qu'elles pourront être de quelque utilité pour les personnes qui voudront prendre part au concours et qui se trouveront plus convenablement placées que nous ne le sommes pour traiter la question au point de vue technologique de la fabrication du vin et de sa conservation.

Pour arriver à connaître plus sûrement l'action qui s'établit entre les éléments du vin et le sulfate de chaux qu'on leur ajoute, nous avons pensé qu'il convenait d'abord de ramener cette action au cas le plus simple, celui de la crème de tartre et du sulfate de chaux purs réagissant au sein d'un liquide formé par un mélange d'alcool et d'eau dans les proportions moyennes qui constituent le vin.

Le bitartrate de potasse qui a servi à nos expériences a été préparé de toutes pièces avec de l'acide tartrique très-pur et du carbonate de potasse lui-même très-pur. Il ne précipitait ni par

le chlorure de baryum, ni par l'oxalate d'ammoniaque. Il donnait, par la calcination, la quantité de carbonate de potasse rigoureusement exigée par la théorie.

Le sulfate de chaux a été obtenu par double décomposition du chlorure de calcium et du sulfate de soude, les deux sels étant pris dans leur plus grand état de pureté. Le précipité, lavé et séché, avait une composition représentée par $SO^3 CaO, 2 HO$. Il perdait 21 pour 100 de son poids par la calcination au rouge blanc, ne donnait lieu à aucune effervescence par l'action des acides, n'affaiblissait point leur titre, et ne contenait aucune trace de matière organique.

Enfin le véhicule employé a été composé artificiellement en mêlant 900 parties d'eau en volume avec 100 parties d'alcool absolu.

Nous avons opéré sur :

Bitartrate de potasse (1 équivalent).	$2^{gr},000$
Sulfate de chaux (1 équivalent).	$0^{gr},915$
Eau contenant 1/10 de son volume d'alcool.	$500^{gr},000$

La crème de tartre ayant été complétement dissoute dans le liquide, nous y avons délayé le sulfate de chaux aussi parfaitement que possible; nous avons prolongé le contact pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment le mélange. Au bout de ce temps, nous avons obtenu, par filtration, un liquide limpide et un dépôt blanc pulvérulent qui, recueilli avec soin et séché à + 100 degrés, a pesé très-exactement $0^{gr},997$.

Examen du liquide. — 1° Avant l'introduction du sulfate de chaux, la solution de crème de tartre avait un degré d'acidité tel que 50 centimètres cubes exigeaient, pour leur saturation vis-à-vis du tournesol, 67 divisions de liqueur normale alcaline (1). Or, 50 centimètres cubes du liquide filtré ont exigé également 67 divisions de liqueur normale. *Le degré d'acidité du liquide n'avait donc pas été modifié par l'action du sulfate de chaux.*

(1) Cette solution avait été préparée avec la soude caustique. Elle était tellement faite, que 200 divisions ou dixièmes de centimètre cube correspondaient exactement à $0^{gr},156$ $SO^3 HO$.

2° Le chlorure de baryum acidulé par l'acide chlorhydrique ne donnait aucun trouble dans la solution de crème de tartre pure. Au contraire, l'addition de ce réactif dans le liquide filtré y a déterminé la formation d'un abondant précipité de sulfate de baryte. Le poids de ce précipité, après lavage et calcination, a été de 1gr,229, correspondant ainsi à 0gr,520 d'acide sulfurique monohydraté, SO^3HO. Or, il est à remarquer que cette quantité d'acide sulfurique est précisément celle qui existait dans la totalité du sulfate de chaux mis en expérience. Ainsi, après l'action du sulfate de chaux, *tout l'acide sulfurique entrant dans la composition de ce sel était passé dans le liquide*, et le dépôt n'en devait renfermer aucune trace.

Examen du dépôt. — Le poids du dépôt, après dessiccation complète à + 100 degrés, était, ainsi que nous l'avons dit, de 0gr,997.

1° Une portion de ce dépôt a été traitée, à l'ébullition, par du carbonate de potasse bien pur et bien exempt de sulfate. La solution, sursaturée par l'acide chlorhydrique, n'a donné aucun trouble par le chlorure de baryum. *Le dépôt ne renfermait donc pas d'acide sulfurique.*

2° Une autre portion a été affectée au dosage de la chaux ou plutôt à la détermination de l'état de combinaison dans lequel elle se trouvait. La calcination en vase clos montrait clairement qu'elle était à l'état de tartrate; mais il restait à savoir en quelles proportions l'acide tartrique et la chaux s'y trouvaient combinés. On admet deux tartrates de chaux : le tartrate neutre qui a pour formule $C^8 H^4 O^{10}$ 2 Ca O, 8 HO, et qui renferme 21,5 pour 100 de chaux, et le tartrate acide qui a pour formule $C^8 H^4 O^{10}$ Ca O, HO, et qui ne renferme que 16,5 pour 100 de chaux.

Or, en calcinant au rouge blanc le dépôt obtenu dans l'opération précédente, nous avons obtenu un résidu pesant 0gr,212 que nous avons reconnu pour de la chaux caustique, Ca O. Ces 212 milligrammes de résidu, transformés en sulfate par l'addition de l'acide sulfurique, ont absorbé la quantité de cet acide indiquée par la théorie, et ont fourni, après une seconde calcination, 0gr,516 de sulfate de chaux anhydre, SO^3 Ca O. L'hypothèse d'un tartrate neutre eût exigé 0,214 pour le poids de chaux laissé par la calcination du résidu, et 0gr,519 pour le poids du

sulfate après l'action de l'acide sulfurique. Ces nombres théoriques sont assez rapprochés de ceux qu'a fournis l'expérience pour permettre de conclure que *le dépôt est réellement et uniquement constitué par du tartrate neutre de chaux*. C'est, d'ailleurs, la conclusion à laquelle on se trouvait déjà amené par l'examen du liquide filtré. Car la capacité de saturation de ce liquide s'étant maintenue la même après la réaction, et l'expérience ayant montré que tout l'acide sulfurique du sulfate de chaux existait dans la liqueur, il fallait bien que la chaux eût pris en combinaison une quantité d'acide tartrique équivalente à celle de l'acide sulfurique qu'elle avait perdue.

Il est à remarquer, toutefois, que la chaux existant dans le dépôt est loin de représenter toute celle qui avait été introduite dans l'expérience à l'état de sulfate. Le calcul indique qu'elle en représente un peu moins des trois quarts; et en effet l'essai de la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque nous a permis d'y retrouver la quantité de chaux complémentaire, c'est-à-dire 0^{gr},084. Tout porte à croire qu'elle s'y trouve elle-même à l'état de tartrate neutre; car, en faisant évaporer une certaine quantité de liquide, calcinant le résidu de l'évaporation, et reprenant ce résidu par l'eau distillée, on obtient une véritable eau de chaux; une solution de chaux caustique ayant la propriété d'absorber l'acide carbonique de l'air, et de se recouvrir d'une crème de carbonate de chaux. Ce tartrate se trouverait alors maintenu en dissolution par l'acidité du liquide.

En portant maintenant notre attention sur les données de l'expérience, nous reconnaissons facilement que, puisque les deux sels ont été pris dans le rapport de leurs équivalents, la chaux n'a pu prendre, pour passer à l'état de tartrate neutre, que la moitié de l'acide tartrique existant dans la crème de tartre. Quant à l'acide sulfurique que cette chaux a abandonné, si l'expérience montre qu'il se retrouve tout entier dans le liquide filtré, elle ne dit rien de l'état de liberté ou de combinaison sous lequel il y existe. En dehors du tartrate neutre de chaux que la réaction produit d'une manière incontestable, il n'y a et ne peut y avoir dans la dissolution que 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique. Comment ces trois éléments s'y trouvent-ils combinés?

Pour nous éclairer sur ce point, nous avons répété l'opération précédente, la décomposition de la crème de tartre par le sulfate de chaux ; et, après avoir séparé par le filtre le tartrate neutre de chaux provenant de la réaction, nous avons concentré la liqueur jusqu'à ce qu'elle fût réduite au poids de 15 grammes. Nous l'avons traitée alors par l'alcool absolu, de manière à compléter 150 centimètres cubes de mélange. L'addition de l'alcool a donné lieu à un dépôt salin très-abondant. Nous avons recueilli séparément le liquide et le dépôt, et chacun d'eux a été l'objet d'un examen particulier.

Nous avons reconnu d'abord que l'un et l'autre étaient acides ; et, en évaluant le titre de chacun à l'aide de la liqueur normale alcaline, nous avons vu que l'acidité primitive de la crème de tartre se trouvait représentée par 59 centièmes dans le dépôt, et par 41 centièmes dans le liquide.

Le liquide alcoolique, évaporé à une très-douce chaleur dans une petite capsule de platine, a laissé un résidu coloré, de consistance huileuse, renfermant de l'acide tartrique, dont une portion a pu être retirée à l'état de cristaux.

L'eau mère, séparée de ces cristaux, présentait tous les caractères de l'acide sulfurique : concentrée, elle était éminemment caustique, carbonisait le papier, s'échauffait au contact de l'eau, répandait vers 300 degrés des fumées blanches très-épaisses et très-acides, donnait enfin, par le chlorure de baryum, un précipité de sulfate de baryte, complétement insoluble dans l'acide nitrique.

Le liquide alcoolique renfermait donc tout à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique, et, comme il ne laissait aucune trace de résidu par la calcination, on doit admettre que ces deux acides s'y trouvaient à l'état libre.

Quant au dépôt, l'alcool ayant éliminé tout ce qu'il pouvait renfermer d'acide libre, on ne pouvait attribuer l'acidité qu'il conservait encore qu'à des sels acides, tels que le bitartrate et le bisulfate de potasse. C'est ce qu'un examen plus approfondi nous a permis de vérifier (1). Du reste, l'existence du bisulfate de po-

(1) Lorsqu'on calcine un mélange à équivalents égaux de bitartrate et de bisulfate de potasse, les deux sels qui, tous deux, ont une réaction acide,

tasse dans ce dépôt n'a rien qui doive surprendre. On admet, il est vrai, que le bisulfate de potasse, au contact de l'alcool, se dédouble en acide sulfurique et en sulfate neutre de potasse; mais, dans les conditions où nous avons opéré, la séparation n'est jamais complète. Pour nous en convaincre, nous avons pris 1 équivalent de bisulfate de potasse dont nous avons vérifié le titre acide; et, après avoir concentré sa dissolution au degré de l'opération précédente, nous l'avons traitée par une égale quantité du même alcool. Dans ces conditions, la solution alcoolique ne nous a représenté que deux tiers d'équivalent d'acide sulfurique, l'autre tiers étant resté dans le dépôt à l'état de bisulfate.

L'opération dont nous venons de rapporter le détail et qui consiste à traiter par l'alcool le résidu de la concentration du liquide au sein duquel s'est opérée la réaction du sulfate de chaux et de la crème de tartre, a été répétée un grand nombre de fois; et

---

donnent après la calcination, deux équivalents d'un sel neutre, KO HO, $2SO^6 +$ KO HO, $C^8H^4O^{10} = 2(KO\ SO^3)$. Si la crème de tartre se trouve en excès par rapport au bisulfate, l'alcalinité qui s'observe alors, dans la cendre obtenue, permet précisément de mesurer cet excès; d'où il résulte, qu'en comparant l'acidité primitive d'un pareil mélange avec l'alcalinité qu'il possède après la calcination, on arrive à connaître la proportion relative des deux sels qui le constituent.

En appliquant ce principe au dépôt que nous avions en vue d'examiner, nous avons reconnu que son acidité correspondait à 1gr,16 de crème de tartre, tandis que l'alcalinité de sa cendre ne représentait que la moitié ou 0gr,58 de ce sel. La moitié de l'acidité provenait donc d'un mélange à équivalents égaux de bitartrate et de bisulfate de potasse, tandis que l'autre moitié était due à la crème de tartre qui se trouvait en excès par rapport à l'équivalent. Les deux sels acides se trouvaient alors représentés dans le dépôt par les proportions suivantes :

Bitartrate de potasse, $C^8H^4O^{10}$ KO, HO.	0gr,870
Bisulfate de potasse, 2 (SO^3) KO HO.	0gr,210

Nous ferons remarquer, toutefois, que l'évaluation dont il s'agit ne peut être qu'approximative, le dépôt n'étant pas constitué par un simple mélange de bitartrate et de bisulfate de potasse. Le tartrate de chaux, qui s'y rencontre également, porte un trouble nécessaire dans les déductions du calcul, puisque, ne prenant pas part à l'acidité du mélange, il contribue à la réaction alcaline de sa cendre, après la calcination. Mais comme la chaux caustique provenant de sa décomposition est, en très-grande partie, éliminée à l'état de carbonate au moment où on reprend la cendre par l'eau, l'erreur provenant de ce fait n'est pas aussi grande qu'on pourrait d'abord le penser.

bien que nous ayons observé quelques différences dans les nombres obtenus, le résultat général a toujours été le même : toujours la solution alcoolique a renfermé un mélange d'acide sulfurique et d'acide tartrique; toujours nous avons trouvé dans le dépôt du bitartrate et du bisulfate de potasse.

En ajoutant l'acide sulfurique éliminé par l'alcool à celui qui, dans le dépôt, se trouvait en excès par rapport au sulfate neutre, nous avons pu reconnaître que la proportion en était variable selon les circonstances de l'opération ; mais jamais cette proportion n'est allée jusqu'à excéder les 50 centièmes de l'acide sulfurique abandonné par le sulfate de chaux. Ce résultat pouvait être prévu : dans une dissolution qui renferme 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique correspondant à $\frac{1}{2}$ équivalent de bitartrate et $\frac{1}{2}$ équivalent de bisulfate de potasse, il était naturel de supposer que l'alcool ne pouvait séparer plus de $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide sulfurique, l'autre $\frac{1}{2}$ équivalent restant nécessairement combiné à la potasse sous forme de sulfate neutre.

Une question se présente naturellement à l'esprit quand on réfléchit au résultat général que nous venons d'exposer et au procédé que nous avons suivi pour l'obtenir. L'acide sulfurique, que l'alcool a éliminé du mélange préalablement concentré, existait-il réellement à l'état de liberté dans la liqueur primitive, ou a-t-il été mis à nu par le fait même des opérations pratiquées sur cette liqueur?

Nous avons admis que l'acide sulfurique obtenu provenait de la décomposition du bisulfate de potasse par l'alcool, et que, par conséquent, l'acide sulfurique existait réellement dans la dissolution primitive à l'état de bisulfate de potasse, et l'acide tartrique à l'état de bitartrate. Cette supposition est celle que nous regardons comme la plus probable.

Mais on pourrait, à la rigueur, supposer que, dans l'état de dilution où se trouvent les liqueurs primitives, l'acide sulfurique y existe à l'état de sulfate neutre de potasse en présence alors de 1 équivalent d'acide tartrique libre, et que c'est par l'effet de la concentration que l'acide tartrique, réagissant sur le sulfate neutre, produit du bisulfate de potasse, et, par suite, de l'acide sulfurique par l'action ultérieure de l'alcool sur ce dernier sel.

Pour savoir jusqu'à quel point l'expérience pouvait confirmer cette supposition, nous avons fait un mélange de 1 équivalent de sulfate neutre de potasse et de 1 équivalent d'acide tartrique dans l'état de dilution où ils étaient supposés exister dans la liqueur primitive, et nous avons traité directement ce mélange par 4 volumes d'alcool à 90 degrés centésimaux. Au bout de quelque temps, nous avons vu se former un dépôt que nous avons reconnu pour de la crème de tartre. Or, la crème de tartre n'a pu se produire et se déposer sans qu'il se soit formé une quantité correspondante de bisulfate.

Ce dernier sel peut donc prendre naissance en dehors de toute influence de la chaleur ou de la concentration, et, par suite, céder de l'acide sulfurique à l'alcool rectifié, lors même que ses éléments auraient été introduits dans le liquide primitif à l'état de sulfate neutre et d'acide tartrique. Il est bien certain, toutefois, que l'arrangement que nous supposons, consistant à admettre que les éléments, acide sulfurique, potasse et acide tartrique, sont groupés de manière à former du bisulfate et du bitartrate de potasse, peut, comme cela a lieu dans tous les mélanges salins, être modifié suivant les conditions de température et de dilution.

Il est probable, en effet, que, sous l'influence de la chaleur ou d'une forte concentration, l'acide sulfurique du bisulfate peut éliminer une quantité variable d'acide tartrique, et que telle est l'origine de celui que nous avons obtenu dans nos expériences.

On sait, d'ailleurs, qu'en poussant à sa dernière limite cette réaction des deux sels l'un sur l'autre, en chauffant, par exemple, un mélange à équivalents égaux de bisulfate et de bitartrate de potasse, on obtient, par la calcination, 2 équivalents de sulfate neutre.

Limite de l'action chimique qui s'exerce entre la crème de tartre et le sulfate de chaux.

Dans les expériences dont nous avons jusqu'ici rapporté les détails, le bitartrate de potasse et le sulfate de chaux ont toujours été pris dans le rapport de leurs équivalents; mais rien ne

prouve que ce soit là le terme exact de l'action chimique qui s'établit entre les deux sels. Il était important de savoir ce qui arriverait en augmentant la proportion de sulfate de chaux.

Après avoir préparé dix solutions contenant chacune 2 gram. de crème de tartre pour 50 centimètres cubes d'alcool et 450 centimètres cubes d'eau, nous avons introduit dans ces solutions des quantités de sulfate de chaux successivement croissantes depuis 0gr,915, correspondant à 1 équivalent de ce sel, jusqu'à 3gr,660, correspondant à 4 équivalents. Comme dans les opérations rapportées plus haut, nous avons prolongé le contact pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment ; et, au bout de ce temps, nous avons filtré pour séparer les liquides de leur dépôt.

Nous avons pu remarquer d'abord que tous les liquides avaient la même capacité de saturation vis-à-vis de la liqueur normale alcaline, et que le nombre de divisions employées était précisément le même que celui qu'avait exigé la solution de crème de tartre avant l'addition du sulfate de chaux. La conséquence qu'il faut tirer de cette première observation est que le dépôt resté sur les filtres se trouve, dans tous les cas, constitué par un sel neutre, et que les quantités d'acide tartrique entraînées dans ces dépôts à l'état de tartrate neutre de chaux doivent être remplacées, dans la liqueur, par des quantités rigoureusement équivalentes d'acide sulfurique provenant du sulfate employé. Les opérations de dosage que nous allons rapporter, en même temps qu'elles vérifient cette double conclusion, vont nous éclairer sur la véritable limite de l'action chimique.

1° *Dosage de l'acide sulfurique dans les liqueurs filtrées.*— Ce dosage a été effectué en traitant 250 centimètres cubes de chacune de ces liqueurs par un excès de chlorure de baryum acidulé par l'acide chlorhydrique. Le précipité de sulfate de baryte a été recueilli avec soin, lavé et séché. La proportion d'acide sulfurique a été déduite de la composition bien connue de ce sel, et rapportée ensuite aux 500 centimètres cubes de liquide sur lesquels avait porté chaque opération. Le tableau suivant met en regard les quantités d'acide sulfurique SO^3HO contenues dans le sulfate de chaux employé, et celles que le dosage a fournies pour chacun des liquides en particulier :

Équivalents de sulfate de chaux.	SO^3HO introduit à l'état de sulfate de chaux.	SO^3H trouvé dans les liquides.
1 équivalent.	0,521	0,520
1 1/4 équivalent.	0,651	0,645
1 1/3 équivalent.	0,694	0,700
1 1/2 équivalent.	0,781	0,765
1 3/4 équivalent.	0,912	0,760
2 équivalents.	1,042	0,764
2 1/2 équivalents.	1,302	0,758
3 équivalents.	1,563	0,763
3 1/2 équivalents.	1,823	0,762
4 équivalents.	2,084	0,765

On voit, par ce tableau, que la proportion d'acide sulfurique trouvée dans les liqueurs augmente progressivement tant que la quantité de sulfate de chaux mise en expérience n'atteint pas 1 ½ équivalent pour un seul équivalent de crème de tartre. On voit de plus qu'à partir de ce terme cette proportion d'acide sulfurique devient sensiblement constante, quelle que soit, d'ailleurs, la quantité de sel calcaire que l'on fasse intervenir dans l'opération.

2° *Dosage de la chaux dans les liqueurs filtrées.* — Ce dosage a été pratiqué en traitant 250 centimètres cubes de chaque liquide par un excès d'oxalate d'ammoniaque et en ayant soin d'ajouter assez d'ammoniaque pour rendre la liqueur alcaline. Le précipité, lavé et séché, a été calciné et sulfatisé. La proportion de chaux caustique, CaO, a été déduite du poids de sulfate de chaux fourni par expérience. Voici les nombres obtenus :

Équivalents de sulfate de chaux.	CaO introduit à l'état de sulfate de chaux.	CaO trouvé dans les liqueurs filtrées.
1 équivalent.	0,297	0,084
1 1/4 équivalent.	0,371	0,137
1 1/3 équivalent.	0,396	0,144
1 1/2 équivalent.	0,445	0,154
1 3/4 équivalent.	0,519	0,152
2 équivalents	0,594	0,144
2 1/2 équivalents.	0,742	0,158
3 équivalents.	0,891	0,147
3 1/2 équivalents.	1,039	0,147
4 équivalents.	1,188	0,153

Ici encore, la proportion de chaux trouvée à l'état de dissolution dans les liqueurs augmente progressivement, tant que la quantité de sulfate de chaux employé n'excède pas 1 $\frac{1}{2}$ équivalent. A partir de ce terme, elle devient sensiblement constante.

Il semble donc, d'après ces deux séries de résultats, que l'action chimique dont nous cherchons à connaître les limites s'établisse entre 1 équivalent de crème de tartre et 1 $\frac{1}{2}$ équivalent de sulfate de chaux. Mais il est une circonstance dont il faut tenir compte dans l'appréciation de ces nombres et dans la conséquence qu'on peut en déduire, c'est la solubilité propre du sulfate de chaux. L'expérience nous a montré que, même dans l'eau contenant $\frac{1}{10}$ de son volume d'alcool, cette solubilité était encore assez sensible pour ne pouvoir être négligée.

Nous avons pris 0gr915 de sulfate de chaux (quantité qui, dans les expériences précédentes, correspondait à 1 équivalent de ce sel), et nous les avons délayés dans 500 centimètres cubes d'eau alcoolisée à $\frac{1}{10}$. Après vingt-quatre heures de contact et d'agitation, nous avons filtré, puis nous avons soumis à l'évaporation le liquide limpide provenant de cette filtration. Le poids du résidu séché à 100 degrés s'est élevé à 0,408.

Telle est donc la quantité de sulfate de chaux qui, dans les opérations précédentes, a pu se dissoudre directement et en dehors de toute réaction chimique. On voit qu'elle approche beaucoup du chiffre qui représente $\frac{1}{2}$ équivalent de ce sel.

D'après cela, on se trouve porté à conclure que la véritable limite de la réaction entre la crème de tartre et le sulfate de chaux est celle qui correspond à des équivalents égaux de ces deux sels. Nous avons cherché à vérifier cette conclusion par l'examen comparé des dix dépôts.

3° *Poids comparé des dix dépôts. Proportion de tartrate neutre de chaux qui s'y trouve contenu.* — Les dépôts obtenus après la réaction du sulfate de chaux sur la crème de tartre ont été recueillis avec soin et séchés complétement à la température de 100 degrés. Leur poids a été déterminé très-exactement.

Quant à la proportion du tartrate neutre de chaux, nous avons suivi, pour la déterminer, le procédé déjà indiqué au commencement de ce mémoire. Nous ajouterons que, lorsqu'on calcine un mélange de tartrate et de sulfate de chaux, le résidu

contient d'autant plus de chaux caustique que la proportion de tartrate était elle-même plus considérable. Si l'on prend le poids exact de ce résidu, et si l'on note avec soin l'augmentation qu'il a subie après qu'il a été changé en sulfate, l'augmentation de poids fait connaître la proportion de chaux caustique qui existait dans le mélange, et par suite celle du tartrate neutre auquel elle correspond.

Le tableau suivant présente en regard le poids des dix dépôts séchés à 100 degrés, et la composition comparée de chacun de ces dépôts. L'une des colonnes affectées à la composition des dépôts exprime le poids de tartrate neutre de chaux $C^8 H^4 O^{10} 2CaO, 8HO$; l'autre colonne représente le poids de sulfate de chaux $SO^3 CaO, 2HO$, qui s'y trouve mêlé :

Équivalents de sulfate de chaux.	Poids des dépôts.	Composition des dépôts.	
		Tartrate neutre de chaux.	Sulfate de chaux.
1 équivalent.	0,997	0,997	»
1 1/4 équivalent. . . .	0,996	0,996	»
1 1/3 équivalent. . . .	0,999	0,999	»
1 1/2 équivalent. . . .	1,113	1,047	0,066
1 3/4 équivalent. . . .	1,305	1,045	0,260
2 équivalents.	1,535	1,051	0,484
2 1/2 équivalents. . . .	1,955	1,049	0,906
3 équivalents.	2,394	1,053	1,341
3 1/2 équivalents. . . .	2,831	1,044	1,787
4 équivalents.	3,337	1,047	2,290

La comparaison de ces nombres confirme de tout point la conclusion précédemment exprimée ; on voit en effet :

Que, jusqu'à 1 $\frac{1}{2}$ équivalent de sulfate de chaux, le poids du dépôt demeure constant, et que ce dépôt est exclusivement formé de tartrate neutre de chaux, sans mélange de sulfate ;

Qu'à partir de 1 $\frac{1}{2}$ équivalent le poids du dépôt augmente dans une progression rapide, mais que la proportion de tartrate de chaux demeure sensiblement la même, l'accroissement de poids étant entièrement dû à du sulfate de chaux qui n'a pas pris part à la réaction.

On peut donc dire, d'après cela, que, quelle que soit la quantité de sulfate de chaux que l'on mette en présence de 1 équivalent de crème de tartre, l'action chimique s'arrête toujours à

1 équivalent de ce sel, et que par conséquent l'acide sulfurique que l'on peut trouver en excès sur le sulfate neutre se trouve limité lui-même à $\frac{1}{2}$ équivalent.

Les conséquences qui se dégagent des expériences exposées plus haut sont les suivantes :

1° Dans les conditions où nous avons opéré, c'est-à-dire en agissant au sein d'un liquide formé d'eau et d'alcool dans les proportions qui rappellent la composition moyenne du vin, le sulfate de chaux décompose la crème de tartre, sans que le degré d'acidité de la dissolution soit modifié, 1 équivalent d'acide sulfurique remplaçant 1 équivalent d'acide tartrique dans cette dissolution.

2° La réaction a lieu entre 1 équivalent de crème de tartre et 1 équivalent de sulfate de chaux. Si l'on ajoute une plus forte proportion de ce dernier sel, l'excès ne prend aucune part à la réaction : on le retrouve inaltéré, partie à l'état de solution dans le liquide, partie à l'état insoluble dans le dépôt.

3° L'équivalent de sulfate de chaux qui prend part à la réaction est entièrement décomposé ; toute sa chaux est changée en tartrate neutre, dont la plus grande partie se précipite ; tout son acide sulfurique passe en dissolution dans la liqueur.

4° Après la réaction des deux sels, la liqueur renferme 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique, c'est-à-dire les éléments de $\frac{1}{2}$ équivalent de crème de tartre et de $\frac{1}{2}$ équivalent de bisulfate de potasse. En d'autres termes, la crème de tartre perd la moitié de son acide tartrique, remplacé par une quantité équivalente d'acide sulfurique. Cet acide sulfurique paraît exister dans la liqueur à l'état de bisulfate de potasse représentant $\frac{1}{2}$ équivalent de sulfate neutre plus $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide sulfurique.

5° Dans le plâtrage du vin, soit à la cuve, soit sur le vin lui-même, on est autorisé à penser que les choses se passent d'une manière analogue entre la crème de tartre du vin et le sulfate de chaux ajouté, sous la réserve, toutefois, des modifications que peut introduire dans les résultats la pureté plus ou moins grande des matériaux employés.

Ainsi, avec du sulfate de chaux chargé de carbonate, comme le plâtre de Paris, on saturerait nécessairement une portion des

acides libres du vin, et, en poussant le plâtrage à l'excès, on n'aurait dans la liqueur que du sulfate neutre de potasse; mais un semblable liquide, dépourvu de toute acidité, ne saurait plus être considéré comme du vin.

Enfin, il y aurait aussi à examiner l'influence que peuvent exercer certains éléments du vin lui-même, la matière colorante, les acides libres, etc. Insister davantage en ce moment serait excéder le cadre que nous nous sommes tracé, qui était d'examiner la réaction en elle-même, dégagée de tout ce qui pourrait la compliquer dans son application pratique au plâtrage du vin.

Des difficultés généralement signalées dans la fabrication du sucre de betteraves, pendant la campagne de 1863 à 1864;

Par MM. LEPLAY et CUISINIER.

La fabrication du sucre de betteraves présente dans certaines années et presque chaque année dans le dernier mois de la fabrication des difficultés que l'on désigne en fabrication sous le nom de *cuite difficile* ou *impossible* et de *fermentation.*

Chaque fois que ces difficultés se produisent, elles entravent la fabrication, et contribuent à diminuer la quantité et la qualité de sucre fabriqué dans ces conditions.

Pendant la campagne de 1863 à 1864, ces difficultés ont pris un caractère de généralité qui ne s'était point encore produit.

Ces circonstances exceptionnelles nous ont permis d'en faire une étude spéciale et complète dans l'usine même, d'en suivre toutes les phases, d'en reconnaître les causes, et de chercher les moyens de les éviter et d'en annuler ainsi les mauvais effets.

Nous allons préciser les caractères que présentent ces deux difficultés.

La première *difficulté de cuite*, se rencontre pendant la cuite des sirops.

Les surfaces métalliques des doubles fonds et des serpentins au moyen desquels s'opère la cuite des sirops se recouvrent d'une petite pellicule à peine visible, qui empêche la transmission de la chaleur du métal au sirop.

Le sirop cesse de bouillir malgré la vapeur qui traverse les serpentins, son degré aréométrique ne change plus, et il devient impossible de concentrer le sirop jusqu'au point de cuite.

Dans certains cas, cette difficulté se manifeste même avant la cuite pendant la concentration des jus jusqu'à 25° à 28° Baumé.

Les sirops qui présentent ces inconvénients donnent toujours un rendement en sucre moins élevé.

La deuxième difficulté, désignée sous le nom de fermentation, se manifeste souvent aussitôt que la cuite est terminée et le sirop coulé dans le rafraîchissoir, quand le sirop se trouve encore à une température de 100° et même supérieure à 100°.

Le sirop se trouble et devient laiteux; il se couvre d'une mousse épaisse, jaunâtre à la surface; le volume du sirop augmente, au point quelquefois de déborder au dehors des vases qui le renferment.

On dit alors en fabrication que *la cuite tourne.*

D'autres fois ce phénomène n'apparaît que pendant le refroidissement et la cristallisation du sirop. Il se forme au-dessus des cristallisations, une mousse très-épaisse dont le volume va sans cesse en augmentant et qui oblige à un transvasement partiel pour éviter l'écoulement du sirop dans l'atelier.

Ces effets sont dus au dégagement abondant d'un gaz qui prend naissance dans la masse du sirop, et qui entraîne en se dégageant sous forme d'écume, une partie du sirop même.

Quelquefois ce dégagement est très-faible et n'a lieu qu'après la cristallisation; il s'élève du sein de la masse cristallisée quelques bulles qui répandent une odeur particulière que l'on désigne sous le nom d'*odeur de raffinerie.*

D'autres fois la masse de matières cristallisées se gonfle et ne présente plus une surface lisse au-dessous du cristallisoir, on dit alors que le *sirop pousse.*

Les sirops qui présentent ces différents caractères sont généralement visqueux et donnent un sucre gras, sans grains, pâteux, se purgeant mal, en cristaux très-fins en moins grande quantité et d'une nuance inférieure.

Les qualités inférieures de ce sucre sont d'autant plus prononcées que le dégagement du gaz a paru plus abondant.

Tout ce qui a été écrit jusqu'à présent concernant la fabri-

cation du sucre de betteraves jette peu de lumière sur ces questions.

Les études chimiques que nous avons faites de ces deux difficultés nous permettent de conclure que :

1° L'altération désignée sous le nom de fermentation est produite particulièrement par la décomposition spontanée des matières azotées qui ont échappé à tous les moyens d'épuration employés dans la fabrication.

2° En faisant bouillir les jus et sirops de betteraves pendant un temps plus ou moins prolongé en présence des alcalis caustiques, potasse, soude et chaux, ces matières azotées sont décomposées, et il résulte de cette décomposition de l'ammoniaque qui se dégage, du carbonate de chaux qui se précipite et une épuration du jus plus complète que celle que l'on produit par les moyens ordinairement employés tels que saturation par l'acide carbonique; filtration sur noir animal en grain qui laissent une partie de ces matières azotées en dissolution dans le sirop.

Ces alcalis : potasse, soude et chaux, existent pour ainsi dire naturellement dans le jus déféqué et il suffit de faire bouillir ce jus avant toute opération pour produire cette épuration.

4° Le plus souvent aussi la potasse et la soude n'existent pas dans le jus de betteraves déféqué en suffisante quantité pour produire la décomposition de ces matières; alors on peut augmenter l'effet épurant de l'ébullition en ajoutant au jus une nouvelle quantité de ces alcalis.

5° Les difficultés dans la fabrication du sucre de betteraves désignées sous le nom de difficulté ou impossibilité de cuite n'est point due seulement, comme on le croit généralement, à la présence de la chaux libre, ou du sucrate de chaux, mais à la présence de sels de chaux neutres sur lesquels le noir animal révivifié est sans action et sur lesquels le noir neuf n'a qu'une action très-limitée.

6° En décomposant ces sels neutres de chaux par un sel soluble dont l'acide est susceptible de donner une combinaison insoluble avec la chaux, la décomposition du sel neutre de chaux a toujours lieu et dans ce cas la cuite est toujours facile, rapide et complète.

7° Nous avons signalé comme opérant cette décomposition certains sels de potasse et de soude et nous avons accordé une préférence particulière aux carbonates et phosphates de ces bases.

8° Nous avons reconnu également que pour produire ces deux effets de faciliter la cuite des sirops et d'en rendre la fermentation impossible, il est de beaucoup préférable d'unir ces produits chimiques, soit isolément, soit ensemble à du noir animal en poudre qui a pour résultat d'agglomérer les sels de chaux insolubles qui se forment par l'addition de ces produits, d'en empêcher l'adhérence sur les serpentins d'évaporation et d'en opérer la séparation complète.

9° Tous ces faits nous ont conduit à préparer un noir fin en poudre auquel nous avons donné le nom de *noir épurant*, qui a surtout pour effet, ajouté à la chaudière d'évaporation, non-seulement de rendre la cuite toujours facile, rapide et complète, et d'empêcher la fermentation mais encore de produire une épuration plus complète que les moyens généralement employés, et qui se manifeste immédiatement dans le cristallisoir par une plus grande quantité de sucre, et par un sucre d'un grain plus sec, plus dur et plus nerveux, quel que soit le procédé de fabrication employé.

Dans la campagne dernière 1864 à 1865 ce noir épurant a été employé dans un grand nombre de sucreries et dans les conditions les plus variées soit dans les appareils à air libre, dans les appareils à évaporer dans le vide et dans les appareils à triple-effet ; le succès a été complet dans ces différentes conditions, c'est-à-dire que son emploi a apporté une amélioration importante dans tous les procédés employés dans la fabrication du sucre de betteraves.

10° Nous avons reconnu en outre que si l'on emploie ce noir à une dose suffisante et dans certaines conditions, on peut arriver à supprimer la filtration des jus et sirops sur le noir animal en grain et, par suite, à supprimer l'emploi du noir en grain lui-même dans la fabrication du sucre de betteraves.

11° Les sirops épurés par cette méthode sans l'emploi du noir en grain, quoique plus colorés, peuvent donner des sucres d'une nuance aussi élevée qu'avec l'emploi du noir en grain, pourvu

que ces sirops, avant la cuite, aient été soumis à la clarification et à une bonne filtration mécanique qui en sépare le noir fin et les matières insolubles qui se sont précipitées pendant l'évaporation du jus.

12° La canne qui produit la coloration des sucres bruts réside surtout dans la précipitation d'une matière insoluble qui se forme pendant la cuite du sirop et qui fixe la matière colorante dans le cristal de sucre. Quand l'épuration a été suffisante dans la première période de l'évaporation il ne se forme plus de précipité dans la deuxième période, c'est-à-dire pendant la cuite.

C'est pour ce motif que des sirops bien épurés et parfaitement limpides quoique relativement très-colorés donnent des sucres blancs, tandis que des sirops moins colorés, mais aussi moins épurés donnent des sucres d'une nuance bien inférieure.

13° La quantité d'ammoniaque qui se dégage surtout dans les premiers temps de l'évaporation du jus en présence de ce noir épurant est considérable et pourrait être facilement recueillie.

Des expériences directes nous ont démontré qu'une fabrique de sucre produisant 1,000 hectolitres de jus par jour était susceptible de donner jusqu'à 300 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par jour. Une semblable fabrique travaillant cent jours et donnant environ 600,000 kilogrammes de sucre pourrait produire 30,000 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque soit 5 pour 100 du poids du sucre.

Il se fabrique en France 160,000,000 de kilogrammes de sucre de betteraves, c'est donc l'équivalent de 8,000,000 de kilogrammes de sulfate d'ammoniaque qui se trouvent enlevés chaque année au sol et qu'il serait facile de recueillir et de lui rendre.

Ces nombreuses observations nous ont conduit à un nouveau procédé de fabrication de sucre de betteraves ayant pour résultat d'éviter les inconvénients connus sous le nom de cuite difficile ou impossible et de fermentation et de supprimer la filtration sur le noir en grain.

Ce procédé peut se résumer ainsi :

1° Défécation à la méthode ordinaire au moyen de la chaux ;

2° Ébullition immédiate du jus déféqué jusqu'à réduction à

moitié du volume du jus, préalablement à tout moyen d'épuration.

3° Traitement du jus ainsi évaporé par le noir fin épurant.

4° Évaporation du jus jusqu'à l'état de sirop à 25° Baumé en présence du noir épurant.

5° Clarification ordinaire et filtration mécanique à travers un filtre en coton des sirops à 25°.

6° Cuite par les moyens ordinaires.

7° Cristallisation.

8° Disposition spéciale pour recueillir l'ammoniaque dégagée pendant les premiers temps de l'évaporation du jus.

Nouveaux faits pour servir à l'histoire de l'huile d'olive.

Par M. A. Lailler, pharmacien en chef, à l'asile de Quatre-Mares-Saint-Yon.

L'huile extraite du péricarpe du fruit de l'olivier d'Europe (olea europea) a été l'objet de travaux importants, dirigés tant sur l'étude de sa nature intime que sur celle de ses propriétés chimiques ; mais si aujourd'hui la nature intime de l'huile d'olive n'ouvre plus de champ à de nouvelles investigations, il faut reconnaître que la liste des propriétés chimiques et *spécifiques* de cette huile n'est pas close et que le soin de la compléter sera longtemps encore pour l'investigateur, l'objet de travaux utiles, de recherches pleines d'intérêt.

En effet, malgré les nombreux procédés qui ont été indiqués, préconisés, pour constater la pureté des huiles d'olive, on ne peut réellement dire que le but ait été atteint dans toute l'acception du mot, et, pour arriver à la solution de ce problème, rendu de nos jours si difficile par l'adresse du falsificateur, on devra trouver encore de nouveaux caractères chimiques essentiellement propres à l'huile d'olive.

Dans l'état des connaissances actuelles, l'huile d'olive présente au point de vue des réactions chimiques, les caractères suivants, à l'aide desquels on peut la distinguer sinon de toutes, du moins de la plupart des huiles grasses :

1° Mise en contact avec de l'*hypoazotide* Az O^4, l'huile d'olive se solidifie, par suite de la transformation de son *oléine* en *élaïdine* (Boudet).

2° L'huile d'olive, agitée avec l'acide azotique ordinaire Az O^5 HO, se colore en vert et finit par devenir brune au bout de douze heures (Diésel).

3° L'acide sulfurique SO^3HO à 66°, versé à la dose d'une goutte sur 8 à 10 gouttes d'huile d'olive, produit une décoloration jaune faible; en agitant, on obtient une coloration brun sale (Heydenreich).

4° Un volume d'acide phosphorique ordinaire Ph O^5, 3 HO, à l'état sirupeux, agité avec 5 volumes d'huile d'olive, produit une coloration vert clair (Calvert).

5° Un volume de soude caustique Na O, HO, d'une densité de 1,340, agité avec 5 volumes d'huile d'olive, produit une coloration jaune clair (Calvert).

D'autres caractères chimiques ont été indiqués; mais nous avons cru ne devoir citer que ceux-ci, comme étant les plus connus et pour ainsi dire les seuls classiques. Ils se présentent dans des conditions qui nous ont toujours frappé et nous ont guidé dans nos recherches ayant pour but de découvrir de nouveaux caractères chimiques de l'huile d'olive. Ces conditions peuvent se résumer ainsi : point d'appareils spéciaux, point de manipulations difficiles, point d'embarras pour le manipulateur. De notre part aussi, nous nous sommes préoccupé de trouver des caractères bien tranchés; nous avons voulu également qu'ils pussent être reconnus sans difficulté. La chimie est, de nos jours, si généralement invoquée, qu'on ne peut trop en mettre l'application à la portée de tous ceux, et le nombre en est grand, qui y ont recours.

Dans les traités de chimie on ne s'est pas, ce nous semble, arrêté suffisamment sur les différences que présentent entre elles les nombreuses variétés d'huiles d'olive du commerce, destinées à l'alimentation ou à l'industrie, différences qui résultent de la provenance de ce produit, de la variété du fruit, de sa maturité plus ou moins avancée et de son état plus ou moins sain; du temps écoulé depuis l'extraction de l'huile ou sa préparation, etc., etc. Pour avoir des renseignements à ce sujet, il faut

recourir à des articles spéciaux. Cependant les différences qu'on observe entre les huiles d'olive du commerce doivent être prises en considération, lorsqu'on étudie ces huiles au point de vue de leurs caractères chimiques; car, dans certaines circonstances elles modifient complétement la réaction caractéristique et peuvent induire en erreur celui qui ne verrait dans les huiles d'olive du commerce qu'une seule et même huile. Comment, en effet, des huiles aussi dissemblables l'une de l'autre que le sont l'huile d'Aix, par exemple, et l'huile de Tunis, peuvent-elles présenter de l'identité dans leurs réactions? Pénétré de ce fait, nous avons désigné dans ce mémoire par leur nom commercial, et nous ferons de même par la suite, les huiles d'olive dont nous mentionnerons les réactions, produites sous l'influence des nouveaux réactifs que nous proposons. En agissant ainsi, nous espérons faire éviter des embarras et des mécomptes.

Disons tout de suite que les nombreux échantillons d'huiles qui nous ont servi pour nos expériences ont été pris aux lieux de production même et que leur pureté n'a pu être mise en doute. Nous avons également pris le soin d'exclure toutes les huiles rances, le rancissement des corps gras étant accompagné de phénomènes qui modifient la nature de ces principes immédiats.

Action de l'acide chromique sur les huiles grasses.

L'acide chromique CrO^3 en solution concentrée, agité avec les huiles grasses, donne lieu à un dégagement de calorique intense. Le mélange se charbonne, devient noir, acquiert une consistance pâteuse; il est insoluble dans l'eau. Si l'on étend d'eau la solution d'acide chromique, on obtient des résultats bien différents; il doit en être ainsi, l'acide ayant perdu par sa dilution une partie de son énergie.

Ces résultats qui d'abord ne paraissent avoir qu'une importance secondaire, demanderaient cependant à être exposés plus longuement et d'une manière plus minutieuse que l'étendue de cette note ne le permet; c'est qu'en effet pour l'observateur ils ne seront pas sans intérêt, et de plus il nous a paru utile de les indiquer avant de faire connaître ceux que nous avons obtenus

en employant un mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique, et auxquels nous accordons une bien plus grande importance.

La solution d'acide chromique que nous employons est *au huitième*, et pour faire les expériences nous nous servons de petits tubes à essai d'un centimètre de diamètre environ. La dose du réactif est de 2 grammes et celle de l'huile de 8 grammes. Nous nous servons de tubes que nous avons fait graduer ad hoc. On agite jusqu'à ce que le mélange soit complet, et on laisse en repos.

Dans ces expériences on ne constate pas un développement de chaleur sensible à la main; l'huile se colore en jaune : avec les huiles d'olive comestibles, de belle qualité, nouvelles ou anciennes, le jaune est vif; avec les huiles d'olive comestibles de qualité inférieure, les huiles d'olive pour l'industrie, lampantes, ou tournantes, et la plupart des autres huiles grasses, le jaune est pâle. Quarante-huit heures après avoir fait le mélange, on constate que les huiles d'olive de belle qualité, de Provence avec ou sans goût de fruit, d'Italie, d'Espagne, etc. deviennent peu à peu limpides, tout en restant jaunes, tandis que les huiles d'olive de qualité inférieure et certaines autres huiles grasses, telles que celles de colza, de semences de citrouilles, de faîne, etc., passent au jaune brun plus ou moins foncé en devenant limpides, et tandis enfin qu'il est d'autres huiles grasses, telles que l'huile de lin et l'huile d'arachide, qui non-seulement brunissent au bout de quarante-huit heures, mais qui encore ne deviennent que très-lentement et très-imparfaitement limpides.

Parmi ces huiles il en est une, l'huile blanche ou huile d'œillette, qui présente un phénomène remarquable : peu d'instants après avoir été agitée avec l'acide chromique dilué, cette huile se décolore rapidement et devient, d'une manière non moins rapide, très-transparente.

Le réactif, après avoir été agité avec l'huile que l'on soumet à son action, s'en sépare promptement en général; toutefois il est certaines huiles desquelles il se sépare lentement, telle que l'huile d'arachide, et il en est d'autres desquelles il ne se sépare pas du tout, telle est l'huile de chènevis.

Quoi qu'il en soit l'acide chromique dilué, mélangé avec les huiles grasses, n'éprouve pas de décomposition; la seule modification qu'il subisse consiste dans une certaine intensité de couleur qu'il acquiert promptement au contact de quelques-unes de ces huiles. Cette intensité de couleur doit être attribuée, selon nous, à la dissolution dans ce liquide de matières organiques tenues en suspension dans les huiles; elle ne se manifeste jamais avec les huiles de belle qualité destinées à l'alimentation; ce qui permet de constater leur sophistication, lorsqu'on les mélange avec des huiles d'olive de qualité inférieure ou avec certaines autres huiles. Ce caractère permet de formuler avec *certitude* la proposition suivante :

8 grammes d'huile d'olive dite de belle qualité, ayant été mélangés dans un tube avec 2 grammes d'acide chromique au huitième, l'huile sera falsifiée si le réactif, vingt-quatre heures après sa séparation, est opaque à la lumière du jour, soit que l'opérateur place le tube entre son œil et la lumière directe, soit qu'il se place entre la lumière directe et le tube.

Plus de deux cents expériences faites par nous ont confirmé ce fait, et nous ajoutons que de faibles quantités d'huile falsificative peuvent être signalées par ce réactif dans les huiles d'olive comestibles.

Action d'un mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique concentré sur les huiles grasses. (Acide chromique au huitième 2 parties; acide azotique à 40°, 1 partie.)

Les expériences doivent être faites comme les précédentes, dans de petits tubes et aux mêmes doses, c'est-à-dire 2 grammes du mélange pour 8 grammes d'huile.

Ici encore nous regrettons de ne pouvoir faire connaître dans tous leurs détails tous les résultats que nous avons obtenus en traitant les huiles grasses par le mélange acide précité. Toutefois nous avons pu réunir dans les cinq propositions suivantes ce que ces résultats nous ont donné de plus saillant et surtout de plus pratique :

1° L'huile d'olive, *quelle que soit sa provenance*, Provence, Italie, Malaga, Algérie, Maroc, Tunis, etc., traitée par ce

réactif ne donne pas lieu à un dégagement de calorique, tandis que certaines autres huiles grasses, telles que celles de lin, d'arachide, de chènevis donnent lieu à ce dégagement; 2° les huiles d'olive comestibles de Provence, d'Italie, d'Espagne, se colorent, au contact du réactif, en jaune orangé, tandis que la plupart des autres huiles grasses prennent d'autres colorations; ainsi l'huile d'arachide, l'huile de noix se colorent en jaune verdâtre; 3° deux jours après avoir fait le mélange de réactif et d'huile, les huiles d'olive comestibles ou de fabriques éprouvent un commencement de concrétion, laquelle va toujours en augmentant jusqu'à ce qu'elle soit complète, tandis que la majeure partie des autres huiles grasses ne se concrètent pas et que le petit nombre de celles qui éprouvent un commencement de concrétion n'arrivent jamais à une concrétion complète; 4° *toutes* les huiles d'olive, en se concrétant, absorbent peu à peu le réactif et acquièrent une coloration bleue qui s'étend presque à toute la masse, tandis que les huiles qui ne se concrètent pas n'acquièrent pas cette coloration et n'absorbent pas de réactif; 5° enfin, avec les huiles d'olive de toute nature, tant qu'il reste dans le tube du réactif, celui-ci est rouge plus ou moins foncé, tandis que le réactif non absorbé par les autres huiles devient bleu violacé ou violet.

Les phénomènes de concrétion des huiles d'olive, de l'absorption par elles du réactif, de leur coloration après l'absorption du réactif et enfin de la coloration que ce dernier acquiert au contact des huiles qui ne se concrètent pas, nous semblent motiver les explications scientifiques qui suivent.

La concrétion des huiles d'olive par le mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique concentré n'est due qu'à l'action de l'acide azotique sur les huiles, puisque, comme on l'a vu dans le premier tableau, l'acide chromique seul n'amène pas cette concrétion.

L'acide azotique $Az\,O^5$, au contact des huiles, se décompose en décomposant ces corps gras; de cette mutuelle décomposition résultent : dégagement d'azote Az, production d'acide carbonique CO^2 et formation de produits moins oxygénés que l'acide azotique lui-même.

Avec les proportions d'acide azotique employées, les huiles

d'olive, à l'exclusion de la plupart des autres huiles grasses, au contact de l'hypoazotide AzO^4 voient leur oléine $C^{42}H^{40}O^8$ se transformer en élaïdine et elles prennent alors une consistance solide. Pendant toute la durée de cette transformation, l'huile absorbe une partie du réactif, la partie non absorbée occupe le fond du tube et conserve sa couleur rouge primitive; mais l'huile étant devenue concrète et cette concrétion présentant une agglomération de petits grumeaux, par un phénomène de capillarité le réactif non absorbé est, pour ainsi dire, aspiré par l'huile et disparaît : c'est alors que l'on voit les huiles d'olive se colorer peu à peu en bleu.

Si l'on fait fondre cette masse bleue ou bleuâtre ainsi concrète, le réactif se sépare en entier de l'huile, celle-ci est alors incolore ou peu colorée, et le réactif apparaît avec une couleur bleue ou bleu violacé.

L'huile se trouvant ainsi débarrassée du liquide interposé entre ses molécules, se concrète de nouveau et prend une consistance beaucoup plus ferme que celle qu'elle avait avant la séparation du réactif.

La coloration acquise par le réactif au contact immédiat de l'huile devenue concrète, nous avait d'abord paru difficile à expliquer; pour y parvenir nous avions recours à plusieurs hypothèses, mais l'expérience suivante nous a bientôt démontré la cause de cette coloration. En effet, en calcinant avec de la potasse le réactif ainsi coloré, nous avons obtenu pour produit final un sel jaune cristallisé en prismes à six faces, terminés par des pyramides hexaèdres, ayant une saveur amère, désagréable. En le chauffant, il est devenu rouge, mais il a jauni par le refroidissement; il est soluble dans deux fois son poids d'eau à $+15°$ et presque complétement insoluble dans l'alcool. Sa dissolution a la réaction alcaline et bleuit le papier rouge de tournesol. Cette dissolution précipite en jaune les sels plombiques et en rouge foncé les sels argentiques; or comme ce sont là les caractères classiques du chromate de potasse $KO\,CrO^3$ nous avons été convaincu que le liquide bleu ou bleu violacé n'était autre chose que du nitrate de sesquioxyde de chrome $Cr^2O^3AzO^5+HO$. Du reste ce liquide avait tous les caractères d'un sel à base de sesquioxyde de chrome, et quant à la nature de l'acide elle

nous était suffisamment connue (1). Mais comment ce sel qui ne s'était pas formé tant que le liquide était resté isolé de l'huile au fond du tube, a-t-il pu se former aussitôt que le liquide a été au contact de l'huile concrétée? Nous croyons qu'il s'est formé parce que l'acide chromique Cr O^3, rencontrant dans le corps gras concrété des produits oxygénés de l'azote avides d'oxygène, leur cède une portion de ce gaz, passe à l'état d'oxyde de chrome Cr^2 O^3 qui se combine avec l'acide azotique non décomposé, ou peut-être avec l'acide azotique qui se forme de nouveau pour donner naissance à du nitrate de sesquioxyde de chrome.

Avec les huiles grasses qui ne se concrètent pas au contact du mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique concentré le phénomène est tout différent : l'huile ne se colore pas, et le réactif seul se colore en violet. L'explication de cette différence nous semble facile à donner . dans le premier cas l'acide chromique a été obligé de monter dans l'huile concrète pour trouver des composés oxygénés de l'azote avides d'oxygène, tandis que dans le second cas, comme il n'y a pas d'absorption, ces composés restent dans le fond du tube, en contact avec l'acide chromique, agissant sur lui par leur pouvoir désoxygénant et le ramènent à l'état de sesquioxyde de chrome qui immédiatement se combine avec l'acide azotique, pour donner naissance à du nitrate de sesquioxyde de chrome déjà cité.

Nous regrettons vivement de n'avoir pu présenter sous une forme plus rapide et plus attrayante ces phénomènes chimiques et les explications dont nous avons cru devoir les accompagner; mais, avant tout, nous avons voulu nous faire comprendre, heureux si la simplicité de l'expression a bien rendu la netteté de la pensée.

De ce qui précède, et c'est le résultat d'expériences répétées à l'infini, nous concluons :

1° Qu'un mélange de deux parties d'acide chromique au huitième et d'une partie d'acide azotique à 40°, à la dose de deux grammes, agité dans un tube à essai avec 8 grammes d'huile

(1) Nous avons trouvé là l'occasion de vérifier les observations faites par M. Loervel, au sujet des nitrates de chrome.

d'olive, non rance, quelle que soit sa provenance et sa qualité, ne détermine pas un dégagement de calorique, mais détermine, au bout de quarante-huit heures au plus, un commencement de concrétion.

2° Que cette concrétion devient en quelques jours complète, qu'elle est suivie de l'absorption entière du réactif par l'huile d'olive et de la coloration bleue de cette dernière.

3° Que les autres huiles grasses échappent pour la plupart à ces phénomènes.

4° *Que toute huile d'olive qui ne les présente pas complétement doit être considérée comme étant de l'huile d'olive falsifiée.*

Etudes et expériences sur le sorgho à sucre, considéré aux points de vue botanique, agricole, chimique, physiologique et industriel.

Par M. Joulie.

Thèse couronnée par la Société de Pharmacie de Paris.

Analyse par M. Ducom.

Le sorgho à sucre, considéré à la fois comme plante saccharigène et fourragère, a pris dans ces dernières années une importance particulière, et les efforts persévérants de M. Hippolyte Leplay ont à la fin appelé l'attention des agriculteurs et des chimistes sur cette belle graminée, qui semble, à tant de titres, devoir prendre rang parmi les plus utiles de ses congénères; la canne fournissant le sucre dans les pays chauds, la betterave dans les pays froids, le sorgho pourrait être la plante à sucre des régions intermédiaires, du midi de la France et de l'Algérie particulièrement; c'est évidemment l'idée plus ou moins heureuse, selon le point de vue où l'on se place, qui a inspiré le remarquable travail de M. Joulie.

Désireux d'établir définitivement l'importance du sorgho, M. Joulie l'a étudié d'abord aux points de vue botanique, agricole et industriel; en suivant pas à pas, en quelque sorte, le développement de la matière sucrée dans le sorgho, l'auteur s'est trouvé conduit à étudier la constitution chimique du sucre de

canne, sa formation dans les plantes, et par suite à interpréter le rôle physiologique des matières sucrées dans les végétaux.

L'étude botanique, industrielle, et agricole du sorgho, forme la première partie de la thèse de M. Joulie.

La seconde partie renferme l'étude des matières sucrées; une troisième partie contient l'exposé des méthodes analytiques suivies pour l'obtention des résultats consignés dans les deux premières parties de la thèse.

Désigné d'abord par Linnée sous le nom d'*holcus saccharatus* et rattaché conséquemment au genre holcus, le sorgho à sucre fut réuni aux andropogon par Roxburgh, sous le nom d'andropogon saccharatus; puis séparé des andropogon par Persoon, il devint l'espèce la plus importante du genre sorghum, le *sorghum saccharatum;* comme il apparut en France presque en même temps, plusieurs variétés de cette plante, toutes désignées sous le nom d'imphys, M. Joulie a cru devoir établir avec soin les caractères de la variété qu'il a étudiée, et il a entrepris, dans ce but, son étude organogénique et organographique, qui pouvait seule lui permettre d'en donner une description précise et détaillée; tout ce qui, dans cette longue et consciencieuse étude, a rapport à l'inflorescence, à la disposition et à la composition des épillets du sorgho, est extrêmement remarquable, et constitue un travail qui ferait à lui seul une thèse fort intéressante.

Il résulte de cette étude botanique, que la variété du sorghum saccharatum, qui a été l'objet des recherches de M. Joulie, est le sorgho à glumes noires.

Dans l'étude qu'il a faite de cette variété de sorgho, au point de vue agricole, M. Joulie a surtout envisagé sa culture en vue des intérêts de l'industrie; la préparation du sol, les semis, les soins à donner aux jeunes plantes, la récolte du sorgho, sont décrits avec soin par M. Joulie, qui se trouve amené à conclure que la culture du sorgho est des plus faciles, et se demande, alors si cette culture peut être profitable à l'industrie.

Pour résoudre cette question très-complexe, M. Joulie recherche d'abord le rendement des récoltes de sorgho, obtenu par divers agronomes, et compare ces rendements à ceux qu'il a obtenus lui-même, soit à Paris, soit à Valence, département de la Drôme; il obtient de ces diverses récoltes, un rendement

moyen de 50,000 kilogrammes de cannes de sorgho fraîches à l'hectare.

Or, 50,000 kilogr. de sorgho frais contiennent 36,365 kilogr. d'eau; il reste donc par hectare 13,635 kilogrammes de substance sèche; comme on obtient en même temps 5,000 kilogr. de graines, et 3,500 kilogr. de feuilles sèches, le rendement total par hectare de sorgho, est de 22,135 kilogrammes de matières sèches.

En rapprochant le rendement du sorgho, de celui des plantes de grande culture, fourni par M. Boussingault on trouve que :

	Matières sèches,
La pomme de terre donne par hectare.	3085 kilogs
Le blé.	3106
Le seigle	4427
L'avoine	2347
Les pois.	9459
Le trèfle.	4029
Les navets.	716
Les topinambours.	17771
La betterave.	8215

En prenant un rendement de betteraves bien supérieur à celui obtenu par M. Boussingault, celui de 50,000 kilogr. par exemple, M. Joulie conclut que le sorgho produit trois fois plus de matière sèche que la betterave, abstraction faite il est vrai de la nature de la matière obtenue.

La seconde question à résoudre, pour avoir une idée nette, des bénéfices réels que peut donner la culture du sorgho, consiste dans l'évaluation des pertes que cette plante fait subir au sol.

D'après les analyses de M. Joulie, les 22,135 kilogrammes de matière sèche que fournit un hectare de sorgho, contiennent 261,202 grammes d'azote; le sorgho serait donc une plante très-épuisante en azote, puisqu'il faudrait, pour rendre au sol, la quantité d'azote enlevée par une récolte de sorgho, 65,044 kilogrammes de fumier de ferme; mais M. Joulie regarde le sorgho comme une de ces plantes qui, selon M. Ville, prennent à l'atmosphère une partie plus ou moins grande de l'azote dont elles ont besoin; le sorgho puiserait à cette source, d'après M. Joulie, les ⅔ de son azote, grâce au développement de ses parties vertes;

mais c'est là véritablement, une simple hypothèse, et nous regrettons d'autant plus de la rencontrer dans cette partie si importante de l'histoire du sorgho, que M. Joulie ne la justifie pas; et qu'après avoir donné comparativement les résultats obtenus avec la betterave, il conclut que la question n'est pas résolue; nous croyons en effet avec M. Joulie, qu'elle ne le sera que le jour, où l'on aura expérimentalement établi le minimum d'azote que le sol doit contenir pour que ces deux plantes prospèrent.

Après avoir longuement insisté sur l'importance des matières minérales dans la végétation, et sur la nécessité où l'on se trouve de rendre au sol tout ce qui lui a été enlevé par la récolte, M. Joulie expose les résultats des analyses qu'il a faites des cendres de la tige, des feuilles et de la graine de sorgho; il résulte de ces analyses, que les 22135 kilos de matière sèche produite par un hectare de sorgho, ont pris au sol et renferment :

Silice	435 kg.	093 gr.
Acide sulfurique	33	335
— phosphorique	119	881
Chaux	121	641
Magnésie	51	167
Potasse	214	831

Le sorgho prend donc au sol beaucoup de matières minérales, mais si on le compare à la betterave, on trouve qu'il exige moins de potasse que celle-ci; en outre la betterave contient beaucoup de soude, et le sorgho ne renferme que de la potasse; or, si la silice, que le sorgho absorbe en si grande quantité, abonde dans la plupart des terrains, les alcalis au contraire y sont rares, et comme ils sont chers, il importe de cultiver des plantes qui donnent des produits abondants, sans exiger une grande quantité d'alcalis; à ce titre le sorgho serait bien supérieur à la betterave, mais il n'en resterait pas moins à l'égard des autres éléments minéraux du sol une plante très-épuisante; bien loin de s'arrêter devant ce fait, M. Joulie regarde l'agriculture, comme l'art de transformer en produits utiles et d'une valeur supérieure les matières inertes contenues dans le sol ou mélangées à celui-ci artificiellement; il en conclut naturellement que l'agriculteur doit rechercher les végétaux épuisants, instru-

ments et produits à la fois de cette transformation; reste une condition à remplir toutefois, c'est de fournir à la plante épuisante, par un système scientifique de culture, tous les matériaux dont elle a besoin, pour se développer; on arriverait à ce résultat dans la culture du sorgho, dit M. Joulie, en ajoutant à l'exploitation agricole une distillerie, dans laquelle le sucre et les graines seraient transformées en alcool, pendant que la bagasse, les feuilles et les vinasses seraient converties en un engrais très-azoté; on retirerait donc du sorgho de l'alcool, et on rendrait à la terre, tous les éléments qu'elle avait fournis, comme le disait déjà M. Leplay en 1858; il y a mieux : d'après M. Joulie, l'azote de la récolte étant plus considérable que celui que le sol avait cédé, la terre irait s'enrichissant en azote, de manière à pouvoir fournir, de temps en temps, une récolte très-azotée comme celle du froment; mais ici l'auteur se laisse évidemment entraîner par l'hypothèse que nous considérions tout à l'heure comme dangereuse, et il abandonne, pour le domaine de la théorie, le terrain solide de l'expérience pure.

L'analyse de la tige du sorgho, au point de vue des matières sucrées qu'elle contient, a fourni à M. Joulie, des résultats très-intéressants.

On savait déjà, par les beaux travaux de M. Leplay, que le sorgho contient à la fois, du sucre cristallisable, et une substance sucrée susceptible de réduire le réactif cupropotassique; cette substance pouvait être d'après M. Leplay, ou un sucre inactif, ou un mélange de deux glucoses, déviant l'un à droite, l'autre à gauche, de manière à pouvoir donner zéro au saccharimètre; en examinant avec cet instrument, un jus de sorgho, M. Joulie obtint une déviation à droite de 47°,50; or le sucre de canne ayant un pouvoir rotatoire à droite de 73°8, le sucre réducteur contenu dans ce jus a conséquemment un pouvoir rotatoire à gauche de 26°31; et comme le sucre interverti possède, à la même température (19°5), un pouvoir égal à—24,33, M. Joulie se trouve autorisé à conclure, que le sucre réducteur contenu dans le jus de sorgho n'est autre chose que le mélange à parties égales de glucose et de lévulose qui constitue le sucre interverti; en étudiant ensuite le jus des cannes de sorgho, de tout âge et de diverses provenances, M. Joulie

a établi que si le sucre réducteur de sorgho, possédait souvent un pouvoir rotatoire voisin de celui du sucre interverti, il n'en est pas toujours ainsi, et que ce pouvoir peut s'élever ou s'abaisser autour du point fixe que présente la rotation de ce dernier sucre ; c'est à ce point que M. Joulie a pu conclure de ses expériences, que le sucre réducteur du sorgho, est tantôt formé de sucre interverti, tantôt de glucose dextrogyre élevant le pouvoir rotatoire, tantôt enfin de glucose lévogyre, l'abaissant d'une quantité proportionnelle ; cela admis, l'auteur a pu facilement au moyen du saccharimètre, calculer les proportions de glucose et de lévulose, qui constituent le sucre réducteur d'un jus de sorgho quelconque ; il a donc conclu de ses expériences que le jus de sorgho contient un mélange à proportions variables de trois sucres différents.

1° De sucre cristallisable à pouvoir rotatoire. . .	+ 73,8
2° De glucose dextrogyre.	+ 56
3° De glucose lévogyre ou lévulose.	— 106

La nature des matières sucrées du sorgho une fois déterminée, M. Joulie s'est occupé d'en chercher les quantités respectives.

Pour arriver à ce but, il a fait de nombreuses analyses de jus, provenant de tiges du sorgho, récoltées aux quatre âges principaux de leur existence.

Premier âge ; au moment où l'épi apparaît hors de la gaîne.

Deuxième âge ; à la floraison.

Troisième âge ; au moment où la glume commence à rougir, et où la graine est laiteuse.

Quatrième âge ; à la maturité complète de la graine.

Déjà M. Leplay, dans sa belle étude chimique du sorgho, avait constaté et mis très-habilement en lumière deux faits importants ; le premier, c'est que la somme totale des matières sucrées augmente dans la tige du sorgho jusqu'à la maturité de la graine ; le second, c'est que la quantité de sucre cristallisable augmente de plus en plus dans le jus, à mesure que la semence se forme et mûrit ; à ce point qu'au saccharimètre, la déviation à droite accusée par le jus indique, dans ce liquide, presque toute la quantité de sucre qu'on peut y constater sans distinction d'espèces par la fermentation.

En répétant, variant sous diverses formes, étendant enfin les expériences de M. Leplay, M. Joulie a établi définitivement, que les matières sucrées allaient en augmentant dans le jus de sorgho jusqu'à la maturité de la graine; il a déterminé, avec soin, les changements que l'âge de la plante amene dans la nature de ces sucres, et il a pu conclure de ses nombreuses analyses :

1° Que la somme des sucres va en augmentant dans le jus de sorgho, depuis l'apparition des épis jusqu'à la maturité de la graine.

2° Que l'augmentation porte exclusivement sur le sucre de canne.

3° Que le sucre réducteur reste stationnaire ou diminue.

La conséquence de tous ces faits, c'est qu'on ne doit évidemment faire la récolte du sorgho qu'à l'époque de la maturité des graines; M. Joulie a démontré en effet qu'à mesure que le sorgho était plus mûr, la cristallisation du sucre de canne devenait plus facile; peut-être a-t-il trop insisté sur la difficulté qu'oppose à cette cristallisation la présence du sucre réducteur, et a-t-il oublié le travail dans lequel MM. Dubrunfaut et Leplay ont établi que, dans les mélasses, ce sont les sels et non le sucre incristallisable qui s'opposent à la cristallisation.

Quant à la quantité absolue de sucre fournie par le sorgho, elle est d'après M. Joulie très-considérable; un hectare de sorgho peut donner en effet :

4071 Kilos de sucre cristallisable
357 Kilos de sucre réducteur

lesquels convertis en alcool fournissent :

28 Hectolitres d'alcool absolu.

La betterave ne donne dans les mêmes conditions, que 1500 ou 1600 kilogrammes de sucre brut, ou 13 hectolitres d'alcool absolu.

Quant à l'extraction du sucre cristallisable du sorgho, restée très-difficile malgré les efforts de M. Leplay, elle n'a pas été tentée industriellement par M. Joulie; celui-ci croit toutefois que cette extraction sera possible, à la condition de n'employer que des cannes de sorgho bien mûres, et de saturer et déféquer

le jus immédiatement, à froid; ses essais faits sur une petite échelle, lui ont même permis de conseiller la chaux, et mieux encore la magnésie et le sulfite de soude pour la saturation, et l'alcool pour la défécation des jus; en somme on pourra, d'après M. Joulie, joindre une sucrerie à toute exploitation agricole de sorgho, mais qu'on le sache bien, cette plante n'a donné jusqu'ici de bons résultats qu'à la distillation.

L'étude des semences du sorgho a fourni à M. Joulie l'occasion de quelques observations intéressantes.

On sait généralement qu'à leur maturité les semences du sorgho sont enveloppées de leurs bâles et de leur glumes; M. Joulie voulant se rendre compte de la valeur de cette semence, la fit décortiquer à l'usine de Noisiel et obtint ainsi à peu près le tiers de son poids d'un gruau qui donne une belle farine d'un blanc rosé; les 5000 kilogrammes de graine que fournit un hectare de sorgho donnent effectivement 1579 kilogrammes de gruau ou de farine.

Mise en contact avec l'eau bouillante la farine de sorgho donne une colle très-tenace.

Elle contient un peu plus de cellulose et un peu moins de fécule que la farine de blé, et sa richesse en azote est à peine inférieure à celle du froment d'Alsace.

Employée seule, la farine de sorgho ne fournit qu'un pain lourd, massif, compacte, d'une teinte violacée, très-désagréable; il faudrait sans doute pour obtenir un pain acceptable, lui mélanger comme on le fait pour l'orge, le seigle, une certaine quantité de farine de blé; du reste la graine de sorgho, contenant 15/100 d'amidon, donne de 6 à 7/100 d'alcool, en laissant pour résidu un engrais très-riche en azote.

Quant à la sorghotine, ou matière colorante des glumes du sorgho, qui a été découverte par M. Sicard, M. Joulie est parvenu à l'isoler facilement, en traitant par l'alcool bouillant les glumes ramollies par le contact de l'acide sulfurique, étendu du cinquième de son volume d'eau; M. Joulie a obtenu ainsi un extrait alcoolique d'un rouge de sang, qu'il a fixé sur la laine et sur la soie, et qu'il n'a abandonné qu'à l'apparition des belles matières colorantes qui proviennent de goudrons de houille.

La constitution chimique du sucre de canne, et la recherche des moyens que la nature met en œuvre pour former ce principe immédiat, ont fourni à M. Joulie l'un des chapitres les plus intéressants de sa thèse.

Tout le monde connaît aujourd'hui le beau travail, dans lequel M. Dubrunfaut prouva que ce n'était pas, comme on le croyait jusqu'à lui, par une simple hydratation, mais plutôt par un véritable dédoublement, que le sucre de canne se transforme en sucre incristallisable; ce chimiste a établi en effet, que ce sucre incristallisable, est formé de deux sucres isomères, doués de pouvoirs rotatoires différents, le glucose ou sucre mamelonné, déviant à droite de $+56^\circ$, et le sucre liquide déviant à gauche de -106; c'est ce dernier sucre que M. Berthelot a désigné plus tard sous le nom de lévulose.

Chacun des deux sucres provenant du dédoublement du sucre de canne, contenant dans sa molécule 12 équivalents de carbone, le sucre de canne lui-même devait évidemment en renfermer 24, et son dédoublement s'exprimait alors par la formule suivante :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{12} \text{ glucose} \\ C^{12}H^{12}O^{12} \text{ lévulose} \end{cases}$$

Le glucose et la lévulose existaient-ils dans la molécule de sucre, ou se sont-ils formés dans la dislocation produite dans cette molécule par l'action des acides ou des ferments?

M. Gélis, en obtenant par l'action directe d'une température de 160° sur le sucre de canne, un corps vitreux, soluble dans l'eau, contenant à la fois un sucre réducteur de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, et un corps non fermentescible de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, M. Gélis, disons-nous, avait rendu probable la préexistence de deux sucres dans la molécule du sucre de canne.

M. Berthelot n'hésita pas à l'admettre, et il considéra le sucre de canne comme formé par la réunion de deux glucoses de rotation inverse avec élimination de 2 équivalents d'eau; s'appuyant sur l'analogie qui existe entre les fonctions chimiques de la glycérine et celle des glucoses, M. Berthelot regarda le fait signalé par M. Dubrunfaut comme une saponification par

l'eau, celui découvert par M. Gélis comme une saponification par la chaleur; toutefois M. Berthelot n'a pas pu jusqu'ici réaliser son hypothèse, et opérer la synthèse du sucre de canne.

On admettait généralement, dans ces dernières années, que le sucre incristallisable des végétaux provient de la destruction du sucre de canne, et M. Buignet, dans son remarquable travail sur la composition des fruits, avait admis que le sucre de canne se formait tout d'abord dans les fruits, et que le sucre réducteur n'apparaissait qu'au moment où celui-ci commençait à s'altérer; M. Joulie se trouve amené dans son travail, à adopter une idée tout-à-fait contraire, et il se rattache simplement à l'opinion de M. Berthelot; il admet par suite que si les conditions de la synthèse du sucre de canne n'ont pas été réalisées jusqu'ici dans le laboratoire, la nature opère à chaque instant cette synthèse dans l'organisme des végétaux.

Qu'on se souvienne en effet, que dans le sorgho, le sucre réducteur diminue, à mesure qu'augmente la quantité du sucre cristallisable, pendant la maturation de la plante, et il sera facile d'admettre avec M. Joulie, que les deux sucres réducteurs se combinent en partie pour former du sucre cristallisable; ce fait que l'auteur avait constaté dans ses nombreuses analyses du jus de sorgho, il l'a vu se reproduire dans le jus de betteraves; celui-ci perd en effet, à mesure que la végétation avance, la petite quantité de sucre réducteur qu'il contenait pendant le jeune âge de la racine; l'hypothèse de M. Berthelot se réalise donc, pour M. Joulie, sous l'influence des forces vitales, et il doit en être ainsi, suivant lui, dans tous les végétaux saccharigènes; tout en tenant donc le plus grand compte des résultats annoncés par M. Buignet, M. Joulie les interprète à sa manière; formulant son idée d'une façon précise, il admet que les sucres générateurs du sucre de canne proviennent, soit de la destruction des saccharides formés pendant la germination ou la maturation des fruits, soit de formation directe et de toutes pièces, pendant la végétation énergique, qui caractérise la vie foliacée des plantes; le glucose et ses isomères représenteraient pour M. Joulie, la forme première de l'élément hydrocarboné des végétaux, et c'est de ceux-ci que dériveraient les glucosides de plus en plus complexes, sucre de canne, dextrine, amidon, cellulose, tan-

nins, etc., glucosides qui se formeraient ou se détruiraient, sous l'influence d'une végétation plus ou moins active; les matières sucrées auraient ainsi pour destination principale, la production de la fécule qui entoure l'embryon et régénère les glucoses générateurs pendant la germination, alors que la petite plante, trop faible encore, ne peut en fabriquer elle-même de toutes pièces.

Il n'est pas besoin d'insister ici pour montrer combien sont séduisantes les idées émises par M. Joulie sur la formation du sucre de canne; quoiqu'il ne soit pas absolument démontré que ce sucre se forme dans le sorgho aux dépens des sucres réducteurs; quoiqu'il puisse arriver un moment où le sucre de canne se forme de toutes pièces, alors qu'il ne se forme plus ni glucose ni lévulose; quoique les faits observés par M. Buignet protestent contre la genèse du sucre de canne, annoncée par M. Joulie, il ne nous répugne nullement d'accepter une théorie émise, et défendue avec une vigueur et une conviction si remarquables; quoi qu'il en soit d'ailleurs de ces idées, que de nouvelles expériences peuvent seules consacrer, la thèse de M. Joulie est un travail considérable, et il suffirait pour en avoir une idée à ce point de vue, de jeter un coup d'œil sur les méthodes employées par l'auteur : 1° pour la détermination de l'eau contenue dans les récoltes; 2° pour la détermination de l'azote contenu dans les tiges, les feuilles, les grains du sorgho; 3° pour la préparation des cendres des diverses parties de la plante, et leur analyse quantitative; 4° pour la préparation et la clarification du jus de sorgho mis en expérience; 5° pour l'analyse quantitative des matières sucrées contenues dans les mêmes jus; 6° pour l'application du saccharimètre à la détermination de leurs pouvoirs rotatoires; 7° enfin pour l'analyse immédiate de la farine du sorgho; on reste forcément convaincu, devant les procédés d'analyse si précis que M. Joulie a exposés dans la troisième partie de son travail, de l'exactitude des résultats qu'il a obtenus et annoncés; on applaudit dès lors à la persévérance de l'auteur, qui a su consacrer à l'étude botanique agricole, industrielle et chimique du sorgho huit années consécutives; M. Joulie s'est montré dans ces différentes recherches, expérimentateur habile, et nous sommes heureux de dire que son œuvre porte, à toutes

ses pages, la marque d'un esprit élevé, et le sceau d'un travailleur, à la fois éclairé et consciencieux.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Analyse spectrale simplifiée,

Par M. l'abbé Laborde.

.... En demandant à l'analyse beaucoup moins que ce qu'elle peut donner, j'en ai obtenu tout ce qu'il faut pour reconnaître facilement et promptement la plupart des métaux, et les radicaux d'un grand nombre de sels. Une machine d'induction ordinaire animée par un ou deux couples Bunsen, et un petit spectroscope de poche dans lequel je n'ai consulté que la partie la plus visible du spectre, m'ont suffi pour ces recherches. Je vais décrire les moyens qui, en permettant de se contenter d'aussi faibles ressources, mettent le procédé à la portée d'un plus grand nombre.

Condensateur variable. — Il se compose d'un carreau fulminant fixé verticalement; l'une des armatures est mobile; à l'aide d'une crémaillère et d'un pignon on peut la faire glisser le long de la surface du verre contre laquelle elle est pressée par des ressorts, jusqu'à ce que son bord inférieur corresponde au bord supérieur de l'autre armature; on peut ainsi augmenter ou diminuer progressivement les surfaces agissantes. On n'obtiendrait pas un effet aussi régulier en éloignant et en rapprochant du verre l'armature mobile, car le condensateur produit presque subitement tout son effet au moment où l'armature s'applique sur le verre. Il est important que cet effet soit progressif, comme on le comprendra par les expériences suivantes. Je suppose que l'étincelle éclate entre deux fils d'argent : le spectroscope y fait voir deux raies principales qui suffisent pour caractériser ce métal; mais incertain sur la

place qu'elles occupent, un œil peu exercé ne saura pas y reconnaître l'argent. Si l'on introduit un condensateur ordinaire dans le courant induit, ces raies deviennent plus éclatantes; mais en même temps paraissent une foule d'autres raies étrangères à l'argent, tout aussi brillantes, et produites par l'air que l'étincelle traverse. Il en résulte une confusion au milieu de laquelle il est encore plus difficile de distinguer les raies caractéristiques du métal. Si alors on diminue l'étendue des surfaces agissantes, les raies de l'air deviennent moins nombreuses; elles perdent de leur éclat, et, à un moment donné, au lieu d'être un obstacle, elles deviennent des repères très-précieux. Comme elles occupent invariablement les mêmes places, et qu'on peut toujours leur donner la même apparence à l'aide du condensateur variable, l'œil qui s'y est habitué s'en sert pour reconnaître promptement et sans hésitation la véritable position des raies métalliques : cela est d'autant plus facile, que leur éclat diminue moins promptement que celui des raies de l'air.

On a cherché souvent à faire connaître un métal par la couleur de ses raies : c'est un moyen très-incertain, et, au lieu de consulter la couleur, si l'on assigne parfaitement la position, deux ou trois raies de première visibilité suffisent largement pour caractériser un métal. J'emploie cette expression de *première visibilité*, car dans l'analyse spectrale on peut distinguer pour chaque métal des raies de première, de seconde, de troisième visibilité, de même que dans chaque constellation on reconnaît des étoiles de première, de seconde, de troisième, etc., grandeur. Les raies de première visibilité paraissent ordinairement sans le secours du condensateur, et à mesure que l'on augmente les surfaces condensantes, les raies de seconde, de troisième visibilité se présentent successivement; on peut y avoir recours si l'on tient à un contrôle plus sévère. Pour distinguer plus facilement dans la description les raies produites par l'air, je les nommerai, en raison de leur forme un peu estompée, *bandes aériennes*. J'ai cru devoir fixer leur nombre à six dans la partie la plus visible du spectre de D à F de Fraünhofer.

On croira peut-être qu'il serait préférable d'avoir à sa dis-

position un condensateur à armatures fixes, dont les surfaces condensantes essayées d'avance feraient paraître de prime abord les six bandes aériennes; mais je ferai remarquer que l'étincelle a non-seulement une teinte différente, mais encore un pouvoir éclairant bien différent pour chacun des métaux.

Les six bandes aériennes ne paraissent pas toutes à la fois : la deuxième et la cinquième se montrent les premières, et lorsque la troisième plus faible que les autres commence à paraître, on s'en tient là pour fixer la position des raies de première visibilité. La raie D du sodium se voit dans presque toutes les expériences.

Juxtaposition des spectres. Contrôleur métallique. — Il est souvent important de comparer deux spectres différents en les mettant en regard l'un de l'autre. On a recours alors à deux sources de lumière différentes, et tout est disposé de telle sorte, que l'une des deux lumières passe par la moitié supérieure de la fente verticale du spectroscope, et l'autre par la moitié inférieure. J'ai trouvé un moyen plus facile à mettre en pratique; il est fondé sur une observation qui n'aura pas échappé à d'autres physiciens : quand on examine au spectroscope l'étincelle qui éclate entre deux métaux de même nature, on voit leurs raies traverser toute la largeur du spectre; en les observant attentivement, on s'aperçoit qu'elle sont plus brillantes vers les bords du spectre qu'au milieu. Si l'on diminue progressivement la force du courant, le milieu perd son éclat, les raies se disjoignent et n'existent plus que vers les bords : il est alors évident que chaque électrode fournit ses raies, et que l'on a sous les yeux deux spectres séparés et parallèles. Ces raies, qui, selon la force du courant ou l'étendue du condensateur, n'occupent que le quart, le tiers ou la moitié du spectre, se distinguent par là très-facilement des bandes aériennes qui toujours s'étendent uniformément d'un bord à l'autre, et il faut généralement s'entourer des conditions qui les fractionnent ainsi pour les étudier à son aise.

J'ai construit d'après ces données un petit instrument que je nomme *contrôleur métallique*, parce qu'il offre le moyen le plus certain de reconnaître la nature d'un métal. Il se compose d'un disque de cuivre sur le contour duquel on fixe le plus grand

nombre de métaux différents que l'on peut se procurer. Ces métaux doivent être à l'état de fils ou de petits lingots que l'on façonne aisément en aspirant le métal fondu par un petit tube de verre que l'on brise ensuite avec précaution. Ces métaux, placés parallèlement aux rayons, dépassent tous de la même longueur le contour du disque, qui présente l'aspect d'une roue dentée dont chaque dent serait formée d'un métal différent. Cette roue, placée verticalement, est montée sur un axe qui tourne à frottement, et qui est mis en relation avec l'un des fils induits; l'autre fil se termine par le métal inconnu, que l'on place au-dessous du contrôleur à la distance explosive; un mouvement de crémaillère permet de modifier à volonté cette distance. L'étincelle passant entre les deux métaux mis en regard présente dans le spectroscope leurs spectres juxtaposés. On fait tourner la roue jusqu'à ce que l'on rencontre un métal dont les raies correspondent à celles du métal inconnu; puis on augmente la surface du condenseur variable : les raies grandissent alors, elles se pénètrent, s'identifient, et, pour connaître le métal cherché, il suffit de lire sur le contrôleur le nom de celui qui lui est opposé. J'ose dire qu'aucun autre procédé n'offre un contrôle aussi certain.

Cet instrument est précieux pour certains alliages : en lui soumettant du laiton, par exemple, on a bientôt reconnu que le cuivre et le zinc sont les métaux qui présentent les raies correspondantes. Il offre aussi un excellent moyen d'étude lorsqu'on veut fixer dans sa mémoire la forme des différents spectres : on lui oppose alors un métal dont les raies soient peu sensibles, le platine par exemple, dont le spectre paraît à peu près continu; on fait passer à plusieurs reprises tous les métaux du contrôleur, et, après quelque temps d'exercice, on peut les nommer sans avoir recours à l'étiquette.

Certains métaux, comme le fer, le nickel, l'aluminium, exigent un courant plus fort pour montrer leurs raies : un moyen très-efficace pour les rendre visibles consiste à mettre un peu d'acide sur une petite lame de verre, l'acide chlorhydrique de préférence; on secoue le verre pour amincir la couche, et on l'applique sur l'extrémité du métal; cependant il faut en user avec circonspection, car le chlorure est parfois entraîné par l'é-

tincelle sur le métal opposé, qui donne alors pendant quelque temps des raies qui lui sont étrangères.

Le pôle négatif produit des raies plus intenses que le pôle positif; il est utile de pouvoir transmettre cet avantage à l'un ou à l'autre métal, et d'avoir un commutateur dans le courant de la pile.

La Note est terminée par l'indication des procédés employés par l'auteur pour soumettre à l'analyse spectrale un certain nombre de sels.

Les feuilles des plantes exhalent-elles de l'oxyde de carbone?

Par M. B. Corenwinder.

J'ai imaginé un appareil bien simple qui permet de doser l'oxyde de carbone avec exactitude, même lorsqu'il ne s'en trouve qu'une faible proportion dans une masse d'air quelconque. Il consiste en quelques éprouvettes et un tube disposés convenablement à la suite les uns des autres, à travers lesquels on fait circuler, à l'aide d'un aspirateur, le gaz qu'on veut analyser.

L'air passe d'abord dans une ou deux éprouvettes renfermant de la potasse caustique qui le dépouille de tout l'acide carbonique qu'il peut contenir. Il traverse ensuite lentement un tube horizontal dans lequel on a placé des fragments de pierre ponce et de l'oxyde de cuivre. Ce tube est chauffé au rouge sombre.

Au contact de l'oxyde de cuivre, l'oxyde de carbone (ou d'autres gaz combustibles) se transforme en acide carbonique qu'on reçoit dans une éprouvette contenant de la baryte concentrée.

Je me suis assuré par des expériences spéciales qu'on retrouve dans le carbonate de baryte tout l'oxyde de carbone qui passe ainsi sur de l'oxyde de cuivre. Il faut avoir soin, bien entendu, de faire les corrections de pression et de température de gaz.

A l'aide de cet appareil, je suis arrivé à constater positivement.

1° Qu'il n'y a pas sensiblement d'oxyde de carbone ni d'autres gaz combustibles dans l'atmosphère;

2° Que le fumier ou les engrais, en se putréfiant *à l'air*, n'en exhalent pas de traces;

3° Qu'on n'en trouve pas davantage dans les produits gazeux qui émanent des fleurs même les plus odoriférantes;

4° Que les feuilles des plantes n'expirent jamais de gaz combustibles ni pendant la nuit, ni pendant le jour, à l'ombre ou au soleil;

5° Enfin que, lorsqu'on soumet un végétal à l'action du soleil, en présence d'une proportion notable d'acide carbonique, cet acide est absorbé avec rapidité, mais les feuilles n'expirent pas de traces d'oxyde de carbone.

Ces dernières expériences n'ont pas été faites sur des tronçons de végétaux mutilés. Elles ont eu lieu à la campagne, dans mon jardin, sur des plantes vivant à l'état normal, en pleine terre ou dans des pots à fleurs.

P. S. Mes recherches sur les feuilles confirment les résultats obtenus par MM. Boussingault et Cloëz, qui ont étudié le même sujet par une méthode différente de la mienne.

Voici la conclusion que M. Boussingault a tirée de ces recherches :

Les feuilles et même les branches des végétaux, en fonctionnant dans des conditions aussi semblables que possible aux conditions naturelles, émettent de l'oxygène qui ne présente pas d'indices de gaz combustible. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVII, p. 413.)

De l'affinité de la caséine pour les acides, et des composés qui en résultent.

Par MM. E. Millon et A. Commaille.

Si l'on étend du lait frais de quatre volumes d'eau et qu'on le jette sur un filtre, celui-ci retient, sous forme de crème, une masse de globules divers, auxquels les dissolvants appropriés, alcool, éther ou sulfure de carbone, enlèvent toute la matière

grasse, en laissant pour résidu une matière blanche, lourde, farineuse et très-analogue à la caséine que l'acide acétique précipite dans le lait filtré. Ainsi, on retrouve sans peine dans le lait, à la faveur d'une simple filtration, deux caséines, l'une insoluble qui est maintenue à l'état de suspension, et l'autre soluble qui est précipitée à froid par les acides acétique, sulfurique, nitrique, phosphorique et oxalique.

Est-ce deux états isomériques d'une même substance? Ou bien faut-il admettre deux substances de composition différente? Le dosage de l'azote, dans l'une et l'autre matière, nous a fourni de suite une distinction importante : la caséine insoluble ne renfermait pas plus de 14,87 pour 100 d'azote, tandis que la soluble en contenait jusqu'à 17,18 pour 100.

Malgré cette grande disproportion dans l'azote constituant, une comparaison minutieuse des deux caséines dénotait entre elles beaucoup d'analogie. Bientôt nous avons soupçonné que la différence observée dans la quantité relative d'azote dépendait de la combinaison d'un même principe caséique avec des acides organiques divers, à équivalent plus ou moins lourd.

Si ce point de vue était fondé, la caséine, matière unique, s'unirait sans doute à la plupart des acides minéraux et organiques, et si toutes ces combinaisons étaient réellement bien définies, il ressortirait de leur examen une connaissance plus exacte de la caséine, de sa formule, de son équivalent et de son affinité.

La tendance de la caséine, ainsi que les autres matières albuminoïdes, à entraîner et à fixer, par voie d'adhérence, des matières tout à fait étrangères à leur constitution, nous aurait causé quelque défiance, si nous n'avions appris, en étudiant le lait, qu'on échappait facilement à cette difficulté ; il suffit d'agir toujours sur des acides dilués. En étendant le lait de quatre volumes d'eau, la matière minérale que la caséine ou l'albumine entraînent se réduisait à un poids minime et négligeable. En tout cas, il était peu probable que cette interposition se fît sentir à l'égard de chaque acide, proportionnellement au poids de son équivalent.

Les résultats de l'expérience ont été tellement décisifs, qu'il ne nous est plus permis de conserver sur ce point la moindre

incertitude; la caséine se combine de la manière la plus nette et la mieux définie aux acides minéraux et organiques de la nature la plus variée. Nous avons obtenu le chlorhydrate, le chloroplatinate, le sulfate, le chromate, le nitrate, le phosphate, l'arséniate et l'oxalate. Cette affinité s'exerce directement entre la caséine dissoute, à la faveur d'un alcali, et les acides étendus. Ces combinaisons sont généralement insolubles et leur existence se manifeste par la formation d'un coagulum caractéristique, indice du point de saturation. Comme ce coagulum se laverait difficilement sur un filtre, on le jette sur une toile assez serrée, on l'exprime, on le délaye dans l'eau à deux ou trois reprises, on le lave ensuite à l'alcool et finalement à l'éther. Les acides redissolvent le coagulum, lorsqu'ils sont employés en excès, et cette solubilité dans un excès d'acide s'exerce toujours à un degré plus ou moins prononcé. Les acides tartrique et citrique sont en tête des acides aptes à redissoudre le coagulum. Mais il y a aussi des acides qui ne précipitent pas la solution alcaline de caséine; de ce nombre sont l'acide prussique et le tannin.

L'acide, suivant son degré de concentration, peut tour à tour précipiter ou redissoudre la caséine, et l'on a de cette façon des solutions de caséine exemptes ou presque exemptes d'alcali. Nous signalerons ces particularités en étudiant les relations de la caséine avec les principaux acides.

L'acide combiné à la caséine n'obéit pas aux lois de double échange, comme il le ferait s'il était combiné aux alcaloïdes. La caséine est entraînée dans les précipités qui prennent naissance et forment des groupements complexes sur lesquels nous aurons à revenir.

L'action des acides libres sur les combinaisons acides de la caséine offre aussi quelque chose de particulier; l'acide libre, employé en excès, déplace l'acide combiné. Ainsi, que l'on dissolve la caséine sulfurique, phosphorique, oxalique ou arsénique dans un peu de soude et qu'on verse cette dissolution dans de l'acide nitrique dilué en excès, il se précipitera de la caséine nitrique, et l'on retrouvera dans la liqueur filtrée toutes les réactions des acides sulfurique, phosphorique, oxalique et arsénique. Inversement, si l'on fait tomber de la caséine nitrique dans de l'acide sulfurique en excès et si l'on filtre, on recon-

naîtra que la liqueur filtrée décolore énergiquement la solution d'indigo.

C'est en nous fondant sur ce déplacement réciproque des acides que nous avons retiré la caséine du lait et que nous l'avons combinée à divers acides.

Après avoir étendu le lait de quatre volumes d'eau, nous le précipitons dans l'acide acétique; le coagulum est reçu dans une toile, exprimé, délayé dans l'eau à trois reprises, et chaque fois exprimé de nouveau dans la toile. On l'arrose ensuite avec de l'alcool, on retire l'alcool par filtration et l'on termine en introduisant le coagulum dans un digesteur avec de l'éther pur et anhydre. Lorsque la caséine est entièrement débarrassée des corps gras, on l'étale en couche mince et on la fait sécher à une température de + 40 degrés à + 50 degrés.

La caséine brute ainsi obtenue a la blancheur du lait; elle est formée par deux caséines contenues dans le lait, l'une à l'état de suspension, l'autre à l'état de dissolution (1); on dissout ce mélange dans une solution faible de soude caustique, puis on fait tomber cette dissolution dans l'acide préalablement dilué auquel la caséine doit se combiner. Le coagulum obtenu est jeté sur une toile, exprimé, lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther; il est ensuite redissous dans la soude, reprécipité par une nouvelle quantité du même acide, lavé successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séché. C'est alors seulement que nous procédons à l'analyse.

Dans le cours de ces manifestations, la caséine est sujette à retenir quelques millièmes de matière minérale provenant de la soude employée; mais cette interposition minime, dont il est facile de tenir compte, affecte à peine le dosage du carbone et de l'hydrogène, et ne laisse aucun doute sur la composition élémentaire de la caséine.

---

(1) Le poids d'azote, 14,87 pour 100, contenu dans la caséine insoluble, s'accorde avec une combinaison d'acide caprylique, mais on peut supposer aussi un composé mixte dans lequel la caséine serait unie aux divers acides dérivés du beurre. Il est certain qu'on dégage de la caséine insoluble, notamment par l'action de l'acide phosphorique, une odeur infecte qui rappelle la sueur et la graisse rance. D'ailleurs, c'est là un point de l'histoire du lait et de la caséine que nous examinerons à part.

On prépare encore très-bien quelques composés caséiques sans passer par l'intermédiaire des alcalis; nous avons mis à profit pour cela la solubilité variable de la caséine dans quelques acides, suivant leur degré de dilution; tel est le cas des acides hydrochlorique et sulfurique. Mais comme ce n'est point là une méthode générale de préparation, nous n'y insistons pas en ce moment. Ce procédé sera décrit lorsque nous examinerons en détail la relation de la caséine avec les divers acides.

Nous aurions encore à signaler d'autres dispositions fort importantes qui s'observent dans les relations des acides avec la caséine; mais nous préférons dans cette première communication ne pas accumuler trop de faits et nous borner aux généralités précédentes. Elles s'appliquent à un groupe de combinaisons parfaitement définies qu'il nous reste à indiquer et dont la connaissance introduira d'abord dans l'histoire de la caséine une vue nouvelle et fondamentale.

Nous nous contenterons, pour abréger, de transcrire les principales formules :

Caséine hydrochlorique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$,HCl.

Caséine chloroplatinique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, $PtCl^{2}$.

Caséine hydrochlorique et chloroplatinique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, HCl, $PtCl^{2}$.

Caséine azotique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, AzO^{5}, 8 HO. Elle perd 6 équivalents d'eau à 115 degrés, 7 équivalents à 130 degrés, et 8 équivalents à 160 degrés.

Caséine oxalique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, $C^{2} O^{3}$, 5 HO. Elle perd 3 équivalents d'eau à + 115 degrés, 4 équivalents à 130 degrés, et 5 équivalents à 150 degrés.

Caséine phosphorique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, $Ph O^{5}$, 4 HO. Les 4 équivalents d'eau sont enlevés à 130 degrés.

Caséine arsénique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, $As O^{5}$, 8 HO. Les 8 équivalents d'eau sont enlevés à + 130 degrés.

Caséine sulfurique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, SO^{3}, 4 HO. Elle perd 3 équivalents d'eau à + 130 degrés.

Caséine chromique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}$, $Cr O^{3}$, 8 HO.

Ce qui donne un intérêt particulier à la composition organique de la caséine, c'est que les nombres que nous avons

adoptés se traduisent par de la *tyrosine* et de la *leucine*, qui se seraient unies à de l'ammoniaque en éliminant de l'eau :

$$\underbrace{C^{72}H^{44}Az^{4}O^{24}}_{\text{4 équivalents de tyrosine.}} + \underbrace{C^{36}H^{39}Az^{3}O^{12}}_{\text{3 équivalents de leucine.}} + 7AzH^{3} - 7HO = \underbrace{C^{108}H^{97}Az^{14}O^{29}}_{\text{Caséine.}}.$$

En d'autres termes, la caséine serait une amide de tyrosine et de leucine.

Il est inutile de rappeler l'apparition incessante de la tyrosine et de la leucine dans les réactions qui détruisent la caséine; il serait préférable de démontrer que ce dédoublement se fait nettement et régulièrement par des réactifs appropriés; nous ne désespérons pas d'y parvenir.

Examen du titre hydrotimétrique que présente l'eau de la Seine sur ses deux rives, dans l'intérieur de Paris;

Par M. Robinet.

On avait fait depuis longtemps la remarque que la Seine et la Marne, en traversant Paris, forment deux courants distincts et qui ne se confondent qu'à une assez grande distance; mais ce phénomène avait été peu étudié. Je l'ai examiné par les procédés de l'hydrotimétrie et j'ai obtenu les résultats suivants :

1° Les deux eaux traversent Paris sans se mélanger de manière à faire disparaître leurs caractères chimiques particuliers; en sorte qu'on retrouve à très-peu de chose près le titre hydrotimétrique de la Seine dans le courant de la rive gauche, et le titre de la Marne sur la rive droite. On peut constater jusqu'à 6 degrés hydrotimétriques de différence entre les deux courants.

2° Ce n'est qu'après avoir franchi le circuit ou coude formé par le fleuve devant Meudon et Sèvres, que les eaux sont suffisamment mélangées pour qu'on leur trouve le même titre à quelque place qu'on les puise.

3° En se plaçant sur la passerelle de Constantine, par exemple, et puisant de l'eau à différentes places, on voit le titre hydrotimétrique s'élever successivement du titre de l'eau de Seine *pure*, prise à Ivry, jusqu'au titre de la Marne *pure*,

recueillie à Charenton, c'est-à-dire l'une et l'autre en amont du confluent.

4° Prenant pour bases d'un calcul très-simple les titres hydrotimétriques de la Seine et de la Marne *pures*, et celui du mélange parfait des deux eaux, à Saint-Cloud par exemple, on peut en déduire dans quelles proportions les deux eaux concourent à la formation du fleuve en aval du confluent.

5° Examinant ensuite sur quels points du fleuve est puisée l'eau destinée aux services publics, je ferai remarquer que les anciennes machines du Pont-Neuf et du pont au Change, aujourd'hui disparues, étaient établies sur le courant de la rive droite, et que la pompe à feu de Chaillot puise elle-même dans ce courant; d'où l'on conclut nécessairement que l'eau distribuée jadis par ces machines, et celle qu'élève encore la machine de Chaillot, n'était et n'est autre que de l'eau de la Marne, mêlée d'une faible proportion d'eau de la Seine.

6° L'établissement des eaux clarifiées du quai des Célestins, qui prend son eau dans le petit bras de la rive droite, n'opère que sur de l'eau de la Marne presque pure.

L'épreuve hydrotimétrique appliquée à ces différentes eaux ne laisse aucun doute à cet égard.

Du reste, l'expérience, qui dure depuis si longtemps, de l'usage de cette eau, permet d'affirmer que l'eau de la Marne n'est pas moins bonne que celle de la Seine, et que c'est bien à tort qu'on voudrait s'appuyer sur des différences de quelques degrés hydrotimétriques, pour attribuer à l'une d'elles des qualités ou des défauts que n'aurait pas l'autre.

EXTRAIT DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur la condensation des vapeurs à la surface des corps solides; par M. Magnus.

Il résulte de nombreuses recherches exécutées par M. Magnus que les corps les plus différents, d'origine organique ou inorganique, comme la cire, la paraffine, le verre, le quartz, le mica, le gypse, les sels, les métaux polis ou dépolis ou même vernis,

condensent à leur surface la vapeur d'eau de l'air qui les entoure, et qui est avec eux en équilibre de température, en s'échauffant par cette condensation, et qu'une partie de cette humidité condensée s'évapore avec refroidissement, lorsque l'état hygrométrique de l'air ambiant vient à s'abaisser.

On obtiendrait des résultats tout semblables avec les vapeurs d'alcool, d'éther ou d'autres liquides.

On peut donc dire d'une manière générale que les vapeurs les plus diverses se condensent à la surface des corps solides dans des proportions suffisantes pour déterminer des variations sensibles de température. Il en résulte qu'à tout instant la surface des corps est recouverte d'une couche de vapeur condensée, qui s'accroît et qui diminue avec l'humidité de l'atmosphère. Cette couche de vapeur influe sans aucun doute sur un grand nombre de phénomènes.

M. Magnus décrit l'appareil dont il s'est servi dans ces expériences.

Mémoire sur les alcools thalliques; par M. Lamy.

Lorsqu'on fait arriver un mélange d'air sec et de vapeurs alcooliques chaudes sur des feuilles de thallium, on donne naissance à de l'alcool thallique, de même qu'on obtient de l'alcool potassique en faisant réagir le potassium sur l'alcool. M. Lamy a donné à ce corps le nom d'*éthylthallique*.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Tl \end{matrix}\right\} O^2$$

Voici le procédé de préparation auquel il s'est arrêté après en avoir essayé d'autres. On met un excès d'alcool absolu dans un large vase à fond plat, sous le récipient d'une machine pneumatique, et au-dessus de ce liquide des feuilles très-minces de thallium soutenues par une toile métallique.

On fait le vide et l'on met le récipient en communication avec un sac plein d'oxygène par l'intermédiaire de tubes à potasse et à acide sulfurique. Sous l'influence d'une température de 20 à 25° le thallium se transforme rapidement en alcool thallique que l'on voit perler à la surface du métal, puis tomber au fond du vase, au-dessous de l'alcool.

Les expériences de M. Lamy prouvent suffisamment qu'il n'est pas facile d'arriver à une composition nettement définie et constante de l'alcool thallique. Cependant si l'on considère qu'il a obtenu un liquide qui ne se trouble pas à zéro, et qui ne brunit pas à 100°, on est porté à penser que ce corps, dont la densité a varié entre des limites restreintes voisines de 3,550, est celui qui a la composition $C^4 H^5O, TlO$. Les analyses de l'auteur fortifient cette opinion.

L'alcool éthylthallique est le plus lourd des liquides connus après le mercure ; c'est aussi celui qui est doué de la plus grande énergie de réfraction et de dispersion pour la lumière.

L'alcool thallique est soluble dans l'alcool absolu, dans la proportion d'un cinquième de son poids environ. La dissolution se trouble quand on commence à la chauffer, pour reprendre sa limpidité soit par une température plus élevée soit par le refroidissement. Elle dépose du protoxyde blanc hydraté, si l'alcool n'est pas anhydre. L'éther est le meilleur dissolvant de l'alcool thallique ; s'il est pur et privé d'air, la solution reste limpide, mais s'il est impur, si c'est de l'éther ordinaire des pharmacies, fût-il même rectifié une ou deux fois, ce mélange devient opalescent, jaunâtre, souvent brun, puis on voit apparaître sur une foule de points, des centres de cristallisations rayonnées, qui ne sont autre chose que du protoxyde hydraté. Cette action est due à l'eau que renferme l'éther, et la coloration brune est produite par l'oxygène dissous également dans l'éther. Cette action de l'éther ordinaire sur l'alcool thallique est tellement sensible et caractéristique qu'elle pourrait, suivant M. Lamy, fournir un excellent moyen de reconnaître si un éther est pur et anhydre.

L'alcool thallique se congèle par un froid de 3° environ au-dessous de zéro. Mais si sa densité atteint 3,550, son point de congélation s'abaisse jusqu'à 12°.

Lorsqu'on chauffe l'alcool thallique de 160 à 200°, il laisse dégager un volume considérable d'un gaz non absorbable par la potasse, brûlant exactement comme de l'hydrogène pur et que deux analyses eudiométriques ont prouvé en effet être de l'hydrogène sensiblement pur. Si l'on opère dans un appareil distillatoire on trouve dans le tube condenseur de l'alcool ordi-

naire et des lames cristallines nacrées formées de carbonate de thallium. Le résidu, qui est fortement alcalin, renferme du carbonate et de l'acétate de thallium et du métal réduit.

L'alcool thallique est décomposé par l'humidité de l'air. Le potassium et le sodium déplacent le thallium. Le fer, le zinc, le plomb n'exercent aucune action semblable. Les acides sulfurique et chlorhydrique s'emparent de l'oxyde de thallium et donnent naissance à du sulfate et à du chlorure en dégageant l'alcool régénéré. Si l'on mêle sans précaution du sulfure de carbone avec l'alcool thallique la température s'élève considérablement, la masse est projetée et il se forme du sulfure noir. L'alcool thallique s'enflamme au contact d'une bougie allumée et brûle avec une flamme verte peu éclairante.

L'*alcool amylthallique* $\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ Tl \end{matrix}\right\} O^2$ se prépare en introduisant dans une cornue, en proportions équivalentes, de l'alcool éthylthallique et de l'alcool amylique pur et en soumettant le mélange à l'action de la chaleur. De 80 à 90°, l'alcool ordinaire distille; et lorsque le déplacement est à peu près complet, l'ébullition cesse; et la température s'élève graduellement. On la laisse monter jusqu'à 150°, afin d'assurer le départ de tout l'alcool amylique qui pourrait être en excès.

L'alcool amylthallique est une huile pesante dont l'odeur rappelle celle de l'alcool qui lui a donné naissance. Sa densité est 2,465. Il est très-soluble dans l'alcool amylique mais peu dans l'alcool ordinaire, l'action de l'éther est la même que sur l'alcool éthyltallique. L'alcool amylthallique brûle avec une flamme plus blanche, plus éclairante mais moins verte que son homologue. En général, les propriétés de l'alcool amylthallique ressemblent beaucoup à celles de l'alcool éthylthallique.

L'alcool méthylthallique $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Tl \end{matrix}\right\} O^2$ se prépare rapidement, en versant tout simplement un excès d'alcool méthylique pur sur l'un des deux alcools thalliques précédents. On agite le mélange et l'on voit aussitôt apparaître un corps blanc, un peu grenu, très-peu soluble dans l'esprit de bois; c'est l'alcool méthylthallique. On enlève promptement à l'alcool méthylthallique l'excès d'esprit de bois qu'il contient, en le pressant entre des doubles

de papier buvard chaud, et on achève de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique en présence de fragments de sodium pour absorber les vapeurs méthyliques.

L'alcool méthylthallique est un corps solide blanc, cinq fois plus lourd que l'eau et possédant, comme on pouvait le prévoir *à priori*, des propriétés semblables à celles des deux composés précédents.

L'existence de ces trois corps est un fait nouveau et important à ajouter à toutes les analogies que M. Lamy a le premier signalées pour rapprocher le thallium des métaux alcalins, contrairement à l'opinion de quelques savants anglais qui ont cru devoir l'en éloigner.

Action du chlore sur le méthyle; par M. SCHORLEMMER.

On prépare le méthyle par l'électrolyse de l'acétate de potasse et, après l'avoir purifié par lavage avec la potasse et l'acide sulfurique concentré, on le mêle avec un égal volume de chlore. Le mélange, enfermé dans des flacons bien bouchés de 2 à 3 litres, est exposé à la lumière diffuse à une température de 5 degrés environ. La couleur du chlore disparaît assez rapidement et des gouttelettes incolores se condensent sur les parois des flacons et forment au bout de quelque temps un liquide incolore mobile, qui se volatilise en grande partie lorsque les flacons sont portés dans une chambre chaude. On les ouvre ensuite sous de l'eau chargée de chlorure de sodium et de soude caustique, pour l'absorption de l'acide chlorhydrique formé. Le gaz restant, déplacé par une solution chaude de chlorure de sodium, est condensé dans un petit récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Le liquide obtenu est distillé; l'ébullition commence à + 11 degrés et à 30 degrés les $\frac{2}{3}$ ont passé. On obtient en même temps quelques grammes d'un liquide mobile incolore bouillant entre 11 et 13 degrés et présentant les propriétés, la composition et la densité de vapeur du chlorure d'éthyle.

On retire aussi du chlorure d'éthyle chloré, $C^4H^4Cl^2$, des produits passant au-dessus de 30 degrés.

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques sulfurées; par M. VON OESELE.

Le monosulfure d'éthyle et l'iodure d'éthyle réagissent très-lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire. Mais lorsqu'on chauffe un mélange de quantités équivalentes des deux corps, pendant quelques heures, avec une petite quantité d'eau, dans une cornue à laquelle est adapté un réfrigérant ascendant, le mélange prend une teinte de plus en plus foncée et finit par se solidifier en une masse cristalline. On exprime ces cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. Ils renferment $C^{12} H^{15} S^{2} I$, et résultent de la combinaison d'une molécule d'iodure d'éthyle et d'une molécule de sulfure d'éthyle.

Cette combinaison se comporte comme l'iodure d'un radical $(C^{4} H^{5})^{3} S^{2}$, que l'auteur nomme *triéthylsulfine*. L'iodure de triéthylsulfine se forme également lorsqu'on distille un mélange d'une solution alcoolique de monosulfure de potassium avec un excès d'iodure d'éthyle. Le liquide distillé étant mélangé avec de l'eau il se forme trois couches : la supérieure est du monosulfure d'éthyle, la moyenne est aqueuse, l'inférieure est du sulfure d'éthyle tenant en dissolution de l'iodure d'éthyle. Par le repos il se forme dans cette dernière une cristallisation abondante d'iodure de triéthylsulfine.

Ce composé cristallise en lamelles incolores et inodores. Par des cristallisations répétées il se décolore partiellement en iodure d'éthyle et en sulfure d'éthyle. Il a une saveur désagréable ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme; il est insoluble dans l'éther. Lorsqu'on mêle sa solution aqueuse avec une solution également aqueuse de nitrate d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent et il se forme du nitrate d'oxyde de triéthylsulfine.

Si l'on décompose par l'oxyde d'argent la solution d'iodure de triéthylsulfine on obtient de l'iodure d'argent et de l'hydrate d'oxyde de triéthylsulfine. La solution de cet oxyde est très-alcaline et précipite les sels métalliques comme la potasse. La triéthylsulfine se combine avec les acides et forme des sels.

Sur les combinaisons des ammoniums métalliques ; par M. Weyl.

M. Weyl a combiné l'ammoniaque avec l'oxyde de mercure à une basse température et sous forte pression, et a obtenu ainsi une base ammoniomercurique renfermant 4 équivalents de mercure et 1 équivalent d'ammoniaque, analogue à la base ammoniomercurique de M. Millon. Préparée à l'abri de la lumière cette base est jaune. Exposée à l'air elle en attire rapidement l'acide carbonique, mais perd aussi de l'ammoniaque.

Chauffée brusquement sur une lame de platine, elle brunit, puis détone avec violence ; en chauffant cette base à 100° dans un courant de gaz ammoniac sec, on lui enlève 3 équivalents d'eau et on la convertit en

$$Az\,H^4\,O.$$

Ce dernier oxyde est brun, se décompose à la lumière et dégage de l'ammniaque au contact de l'air humide. Il se décompose avec explosion.

L'auteur a obtenu un ammonium métallique $Az\,H^3K$, en faisant réagir l'ammoniaque sur le potassium sous pression. Pour cela il s'est servi d'un tube de Faraday recourbé. Il a introduit dans l'une des branches des morceaux de potassium, puis dans l'autre du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac. Il a fermé ensuite à la lampe l'extrémité du tube et a plongé le coude renfermant le chlorure d'argent dans un bain de chlorure de calcium. En élevant peu à peu la température de ce dernier jusqu'au point d'ébullition, il a vu se gonfler les morceaux de potassium, de petits globules brillants sortir de la masse du métal, le couvrir tout entier, prendre enfin une teinte bronzée, en même temps que le tout se liquéfiait. La formation de ce métal liquide donne lieu à un dégagement de chaleur. Il convient donc de plonger dans de l'eau froide la branche qui renferme le potassium.

Lorsque la réaction est terminée, si on laisse refroidir le coude qui renferme le chlorure d'argent, la combinaison de potassium et d'ammoniaque se décompose en ses éléments constitutifs, et cette décomposition est terminée dans l'espace d'un jour.

Le sodium se comporte comme le potassium. Les ammoniums métalliques peuvent s'amalgamer avec le mercure.

Les amalgames forment une masse homogène, présentant l'éclat métallique et la couleur rougeâtre d'un bronze riche en cuivre, là où ils revêtent la paroi intérieure du tube.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Procédé pour rechercher et doser l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth; par M. Glénard.

Le sous-nitrate de bismuth que livrent à la pharmacie les fabriques de produits chimiques est souvent arsenical. La présence de l'arsenic, même en très-minime proportion, dans un médicament employé quelquefois à très-haute dose, est un fait grave et dont il peut résulter de sérieux inconvénients et même des dangers : il importe donc, avant d'accorder sa confiance à un sous-nitrate de bismuth, avant de le livrer à la consommation, qu'il soit essayé avec soin, et que sa pureté ait été rigoureusement constatée.

Le mode d'essai que l'on suit habituellement consiste dans l'appareil de Marsh, qui permet de déceler les plus faibles traces d'arsenic; mais ce procédé exige du temps, un outillage, une certaine habitude de manipulation. Il en résulte que le plus souvent le sous-nitrate de bismuth n'est pas essayé, et que le pharmacien s'expose et expose ses clients aux graves conséquences qui peuvent résulter de la vente ou de l'emploi d'un médicament de mauvaise qualité.

La méthode que M. Glénard propose pour l'examen du sous-nitrate de bismuth peut se diviser en deux parties : 1° essai qualitatif; 2° essai qualitatif et quantitatif à la fois.

1° *Essai qualitatif.* — Ce mode d'essai est basé sur ce fait que, quand on calcine un composé arsenical avec une petite quantité d'acétate de potasse ou de soude, il se dégage une odeur détestable de kakodyle, odeur parfaitement reconnaissable quand on

l'a sentie une fois et tout à fait caractéristique. Voici comment il faut opérer pour la dégager d'un bismuth arsenical ; sur la pointe d'un couteau de platine, ou sur un fragment de capsule, ou encore dans un petit tube fermé par un bout, on place une très-petite pincée de sous-nitrate en poudre, on calcine sur une lampe pour chasser l'acide nitrique ; puis on ajoute sur la poudre même un peu d'acétate de potasse ou de soude (un morceau de la grosseur d'une forte tête d'épingle) ; puis on chauffe de nouveau modérément, et l'on flaire de temps en temps. Pour peu que le sous-nitrate contienne de l'arsenic, on le reconnaît à l'odeur qui se dégage, odeur alliacée bien marquée. S'il n'en contient pas, on ne sent que l'odeur piquante provenant de la décomposition de l'acétate. Cet essai révèle les plus faibles traces d'arsenic et n'exige que deux ou trois minutes.

2° *Essai quantitatif.* — Quand, par l'épreuve précédente, on a constaté l'existence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth examiné, on veut se rendre compte de la quantité de métalloïde qui y est contenu, on y arrive très-facilement et très-promptement par le procédé suivant, qui n'est que l'application de ce fait bien connu que l'acide arsénieux, chauffé au contact de l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure d'arsenic volatil lequel, s'échappant avec le gaz chlorhydrique, peut être conduit et condensé dans de l'eau, d'où, à l'aide de certains agents, il est facile ensuite de le retirer et de le peser. Voici le mode opératoire.

Calcinez 5 à 10 grammes de sous-nitrate dans un petit têt en terre ou dans une capsule pour bien chasser l'acide nitrique et transformer l'arséniate en arsénite. Il faut éviter de faire fondre l'oxyde restant. Si l'on a pesé la capsule avec son contenu, on peut, en la pesant de nouveau après la calcination, constater la perte en eau et en acide qu'a éprouvée le sel ; c'est un renseignement qui peut avoir son utilité.

Le produit de la calcination est mélangé et trituré dans un petit mortier avec la moitié de son poids de sel marin fortement calciné ou même fondu. Le mélange est introduit dans une petite cornue tubulée bien sèche. La tubulure est fermée à l'aide d'un bouchon qui porte un entonnoir à robinet, ou un tube en S, ou bien un tube simplement effilé, et par lequel on peut

introduire de l'acide sulfurique. Le col de la cornue, à l'aide d'un caoutchouc ou d'un tube en verre, s'adapte avec un tube en forme d'U dans lequel on a mis de l'eau distillée, quelques centimètres cubes seulement, de telle sorte que, lorsque le dégagement de gaz a cessé, le liquide ne puisse remonter par absorption dans la cornue.

L'appareil ainsi monté, on introduit de l'acide sulfurique concentré dans la cornue, quelques gouttes d'abord. Il n'est pas besoin de dire que cet acide doit être pur et absolument exempt d'arsenic. Le gaz chlorhydrique se dégage immédiatement et va se condenser dans l'eau du tube; on ajoute de nouvelles portions d'acide, et on laisse la réaction s'opérer d'abord à froid, puis on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

Cela fait, on prend le liquide du tube en U, on le transvase dans une petite éprouvette à pied; on y ajoute son volume d'eau distillée, et l'on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique, de manière à le sursaturer de gaz.

Si le bismuth essayé est arsenical, ce liquide, sous l'influence de l'acide sulfhydrique, ne tarde pas à se troubler et à fournir un précipité jaune de sulfure d'arsenic. On laisse déposer, puis on recueille sur un petit filtre taré; on lave, on sèche à 100 degrés, et l'on pèse. La différence de poids indique la quantité de sulfure d'arsenic, et par suite d'acide arsénieux ou arsénique provenant de la quantité de sous-nitrate soumise à l'analyse.

Cette opération, comme on peut en juger, est très-simple et n'exige ni beaucoup de temps ni une habileté exceptionnelle; elle confirme et précise à la fois les indications fournies par l'essai au moyen de l'acétate de potasse ou de soude.

Sur la préparation du ferricyanure d'ammonium;
par M. C. Schaller.

Pour préparer ce sel, on dissout dans 10 litres d'eau 8 kilogrammes de cyanure rouge et 4^k,850 de sulfate d'ammoniaque. Après avoir élevé l'eau à l'ébullition et avoir fait bouillir le mélange pendant une heure, on laisse refroidir le liquide; le sul-

fate de potasse formé se dépose en grande partie, et les eaux mères retiennent le ferricyanure d'ammonium.

Par des cristallisations successives des eaux mères, M. Schaller a obtenu environ 6 kilogrammes de ferricyanure d'ammonium cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques et 5k,57 de sulfate de potasse. Comme les dissolutions de ce sel se décomposent lorsqu'on les fait bouillir, il convient d'évaporer le liquide à une température modérée.

100 parties d'eau dissolvent à la température ordinaire 55 parties de sel. Une solution saturée et marquant 20° B. renferme 55 pour 100 de sel.

M. Schaller a obtenu le même composé en faisant réagir le chlorure de chaux sur le bleu de Prusse ordinaire et en décomposant le ferricyanure de calcium produit par le sulfate d'ammoniaque. (*Répert. de pharm.*)

Moyen pour déceler de minimes quantités d'alcool dans les liquides; par M. E. CARSTANJEN.

Le liquide à examiner est introduit dans un petit matras, on y ajoute un peu de noir de platine, on agite avec soin et l'on chauffe doucement à une température qui ne dépasse pas 35 à 40° C. On verse ensuite dans la liqueur filtrée quelques gouttes de lessive de potasse caustique, et l'on évapore au bain-marie dans une petite capsule. Le résidu est chauffé avec un peu d'acide arsénieux dans un matras en verre, et l'odeur bien connue du cacodyle se développe immédiatement lorsqu'il existe la plus minime quantité d'alcool dans le liquide examiné.

10 gouttes d'alcool dans un litre d'eau se reconnaissent facilement par cette méthode. (*Journ. de chimie méd.*)

Élixir antiasthmatique d'Aubrée; par M. le profes. TROUSSEAU.

Racine de polygala.	2 gr.
Faites bouillir dans eau.	125 gr.

Pour réduire à 60 grammes.

Passez la décoction à travers une étamine, et ajoutez :

Iodure de potassium	15 gr.
Sirop d'opium	120 —
Eau-de-vie	60 —
Teinture de cochenille pour colorer	Q. S.

Le malade doit prendre chaque jour trois cuillérées à bouche de cet élixir, le matin à jeun, dans le milieu du jour et le soir, jusqu'à cessation de l'asthme.

M. Aubrée prescrit comme condition indispensable de donner après chaque cuillerée une pastille de chocolat qui aurait pour effet de neutraliser l'action irritante de l'iodure de potassium sur l'estomac. Ce médicament, en effet, n'est pas supporté par toutes les personnes qui le prennent; ce qui ne doit pas étonner, puisque par jour le malade prend environ 3 grammes d'iodure de potassium et 4 centigrammes d'extrait d'opium.

M. le professeur Trousseau a modifié cette formule de la manière suivante :

Iodure de potassium	10 gr.
Eau distillée	200 —

F. S. A.

Il fait prendre cette solution chaque jour, une cuillerée à café après le dîner, et il assure que dans un grand nombre de cas il a obtenu des succès qu'aucune autre médication ne lui avait donnés. Mais il a vu aussi dans plusieurs circonstances le médicament non-seulement échouer, mais encore aggraver très-notablement les accidents. (*Bull. de thérap.*)

Liqueur de bismuth.

Sous ce nom, on désigne une solution d'oxyde de bismuth dans le citrate neutre d'ammoniaque; 4 grammes de cette liqueur renferment environ 70 milligrammes d'oxyde de bismuth. Elle jouit à Londres d'une certaine réputation, et on l'emploie dans les mêmes cas que le sous-nitrate. (*Union pharm.*)

Marmelade de musculine.

La viande crue est quelquefois prescrite dans certaines diarrhées, d'après la méthode du docteur Weisse, de saint-Petersbourg. Cette médication est employée à l'hôpital des Enfants malades de Paris. Voici la formule donnée par M. Reveil :

Filet de bœuf cru.	100 gr.
Sucre en poudre.	20 —
Chlorure de sodium.	1,50
Chlorure de potassium.	0,50
Poivre noir en poudre.	0,20

On enlève avec soin les aponévroses et toute la matière grasse; on hache menu; on pile dans un mortier en bois, et l'on ajoute les poudres.

Ce mélange est administré par cuillerée à café dans la journée. On peut remplacer la viande de bœuf par celle de veau, de poulet ou de poisson.

M. Reveil donne encore une formule pour un *sirop de musculine.*

	gr.
Muscles de veau lavés, dégraissés et hachés menu. .	100,00
Eau.	500,00
Acide chlorhydrique pur.	0,50
Chlorure de sodium.	0,50
— de potassium.	0,50

Mêlez et agitez de temps en temps. Après douze heures de contact, passez, filtrez, et faites dissoudre à la température de 35 à 40 degrés, après avoir ajouté la quantité d'eau nécessaire pour compléter 500 grammes de liquide, 1,000 grammes de sucre.

M. Guichon, de Lyon, prépare des pastilles de musculine avec du filet de bœuf desséché. Chaque pastille renferme environ 3 grammes de viande; le goût de la viande est complétement dissimulé, et les enfants prennent ces pastilles sans répugnance.

Les pastilles de musculine se conservent longtemps sans subir d'altération. (*Journ. de chimie méd.*)

Examen chimique d'une tumeur extraite de la paupière supérieure; par M. Gobley.

M. Gobet, docteur en médecine à Jeancourt (Aisne), a extrait de la paupière supérieure de l'œil gauche, chez une femme âgée de soixante-cinq ans, une tumeur enkystée du volume d'un gros pois.

Avant de l'enlever, M. le docteur Gobet avait essayé d'en opérer le desséchement par des applications quotidiennes de perchlorure de fer, et, n'ayant pu arriver à la faire disparaître, il eut recours à l'opération.

Cette tumeur, regardée par M. Gobet comme étant de nature graisseuse, m'a été remise par mon savant collègue, M. Robinet, avec prière d'en faire l'analyse.

Elle était plongée dans de l'alcool, présentait une couleur grisâtre et, comme nous venons de le dire, le volume d'un gros pois. Après avoir été essuyée avec beaucoup de soin dans du papier à filtrer, elle pesait 50 centigrammes.

L'analyse m'a démontré qu'elle ne contenait pas de matière grasse fixe. Elle renfermait en effet, outre l'eau et du tissu cellulaire, de l'acide oléique, de l'acide margarique, et surtout de la cholestérine. Les résultats que j'ai obtenus permettent de la considérer comme formée, sur 100 parties, de :

Eau.	78
Tissu cellulaire.	20
Acides gras (acides oléique et margarique) cholestérine.	2
	100

La personne à laquelle cette tumeur avait été enlevée était lessiveuse, et par conséquent exposée continuellement à la vapeur des dissolutions de soude et de potasse. M. le docteur Gobet est porté à croire qu'elles peuvent avoir été pour quelque chose dans son développement.

T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 1er février 1865.

Présidence de M. Robinet.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

La correspondance manuscrite se compose :

1° D'une lettre de M. Boudier, pharmacien à Montmorency, lauréat de l'académie de médecine, qui sollicite de la Société le titre de membre correspondant. 2° d'une lettre de M. Meurein président de la Société des pharmaciens du nord de la France, qui fait connaître que cette société a approuvé en tous points le rapport de la société de Paris sur *les modifications à introduire dans la loi de germinal an* XI, *concernant la législation pharmaceutique*. M. Meurein ajoute que la société du Nord a voté à l'unanimité des remercîments à la commission qui a rédigé ce rapport, et dont M. Boudet a été l'organe. 3° D'une note de M. Stanislas Martin relative au café dit *rio neunnez* et aux graines du *myroxylon toluiferum*. M. Stanislas Martin fait hommage à la Société, de la part de M. Parisel, d'un exemplaire de l'année pharmaceutique.

La correspondance imprimée comprend :

1° Cinq numéros du *restaurador farmaceutico*; 2° le Journal des connaissances médicales; 3° trois numéros de la Gazette médicale d'Orient; 4° le Compte rendu des travaux de l'arrondissement de Gannat; 5° le Journal de chimie et de pharmacie; 6° le Journal de pharmacie de Lisbonne; 7° le Compte rendu du cercle pharmaceutique de la Marne; 8° la Revue pharmaceutique de la république argentine; 9° le Bulletin de la société médicale du Panthéon; 10° le Journal de chimie médicale; 11° le Journal de pharmacie de Philadelphie; 12° le Bulletin de la société de pharmacie de Bruxelles; 13° la Revue pharmaceutique espagnole.

M. Bussy rend compte d'un travail qu'il a entrepris, en collaboration avec M. Buignet, pour étudier l'action réciproque du sulfate de chaux et de la crème de tartre, au sein d'un liquide alcoolisé à 10 pour 100.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° La réaction a lieu très-exactement entre un équivalent de sulfate de chaux et un équivalent de crème de tartre. 2° après la réaction des deux sels la liqueur filtrée renferme un équivalent de potasse, un équivalent d'acide sulfurique, et un équivalent d'acide tartrique, c'est-à-dire les éléments d'un demi équivalent de crème de tartre et d'un demi-équivalent de bisulfate de potasse. Quant à l'équivalent de sulfate de chaux qui prend part à la réaction, il est entièrement décomposé : toute la chaux est changée en tartrate neutre dont la plus grande partie se précipite ; tandis que l'acide sulfurique reste dans la liqueur limpide. 3° le degré d'acidité de la liqueur ne change pas : il se maintient le même, après comme avant la réaction.

M. Robinet termine l'exposition du travail dont il a entretenu la société dans la précédente séance. En se plaçant sur la passerelle de Constantine, par exemple, et puisant de l'eau à six endroits différents et à peu près équidistants, M. Robinet a trouvé les degrés hydrotimétriques suivants : 18,75 — 19,25 — 21,25 — 21,50 — 22,50 — 26 — dont le premier correspond à l'extrême gauche du fleuve et le dernier au petit bras. On voit aussi le titre hydrotimétrique s'élever successivement du titre de l'eau de la Seine prise à Ivry, jusqu'au titre de la Marne recueillie à Charenton, c'est-à-dire l'une et l'autre au-dessus du confluent. Ces différences se continuent jusqu'au pont de Sèvres. Si l'on prend pour bases d'un calcul très-simple les titres hydrotimétriques de la Seine et de la Marne pures et celui du mélange parfait de ces deux eaux dans un lieu quelconque on peut en déduire dans quelles proportions les deux rivières concourent à la formation du fleuve au-dessous du confluent.

On procède à l'élection de cinq membres correspondants nationaux : MM. Roux, Hérouard, Sylva, Loret Villette, Orillard sont nommés à l'unanimité.

A trois heures et demie, la Société se forme en comité secret pour entendre la lecture d'un rapport de M. Ducom relatif à la candidature de M. Marcotte.

La séance est levée à quatre heures.

Souscription pour la statue de Vauquelin.

	Souscription précédente.	1,862
MM.	Robinet.	50
	Frémy.	20
	Marais et Bonhoure.	15
	Mayet.	10
	Habert, pharmacien à Bourbonne-les-Bains.	15
	Decaye.	10
	Dupont, à Amiens.	10
		1,992

BIBLIOGRAPHIE.

Précis théorique et pratique des substances alimentaires, et des moyens de les améliorer, de les conserver et d'en reconnaître les altérations; par A. Payen, membre de l'Institut (Académie des sciences), etc. Quatrième édition augmentée de plusieurs applications nouvelles (1).

L'étude des phénomènes de la nutrition est sans contredit l'une des plus importantes dont puissent s'occuper les hommes de science et aussi les gens du monde.

Elle réclame les secours de la physiologie et de la médecine éclairées par la chimie; elle intéresse au plus haut point les arts agricoles et touche aux plus graves questions de l'économie politique. Les gouvernements, avec une sollicitude constante, suivent ses progrès, car elle conduit à réaliser les conditions principales de l'hygiène publique; elle tend à élever la durée moyenne de la vie, en augmentant par degrés le bien-être et la force des populations.

Toutes les administrations de bienfaisance et d'assistance publique trouvent dans les données scientifiques qui forment la

(1) Paris, librairie de L. Hachette et Cie, boulevard Saint-Germain, nº 77, 1865.

base de l'alimentation salubre et réparatrice, des indications utiles pour venir en aide aux prescriptions du médecin et assurer le succès des opérations du chirurgien en réalisant les conditions du régime alimentaire confié à leur sollicitude.

C'est placé à des points de vue élevés que M. le professeur Payen a entrepris, non la révision de son ancien livre sur les substances alimentaires, mais a mis la science et la persévérance qu'on lui connaît à l'édification d'une œuvre qu'on peut dire nouvelle, tant il l'a complétée de recherches jusque-là inédites et pour la plupart exécutées de longue main dans la prévision de la publication qui s'en trouve aujourd'hui enrichie.

M. Payen, pour qui aucune pratique nouvelle et utile n'est perdue, et qui après l'avoir portée fraîchement éclose devant le nombreux et intelligent auditoire qui se presse à ses leçons au Conservatoire des Arts et Métiers, saisit aussi la première occasion d'en faire bénéficier ses lecteurs, n'avait pas manqué de comprendre, dans la précédente édition, avec beaucoup de choses qu'il serait trop long d'énumérer, les perfectionnements réalisés dans la préparation des sardines, les nouveaux procédés de conservation des viandes et du bouillon concentré, inventés par M. Martin de Lignac; les innovations apportées par M. Chevalier-Appert dans la fabrication des conserves alimentaires, et l'amélioration introduite chez MM. Chollet et Ce, dans la préparation des légumes desséchés, d'après l'invention primitive de M. Masson, l'ingénieux jardinier-chef de la Société Impériale d'Horticulture.

Mais plus accoutumé encore à provoquer et à réaliser, par sa propre initiative, les améliorations qu'à vulgariser celles qui se font jour au dehors, M. Payen avait indiqué les moyens de mettre à la portée de tous et à l'état normal le chocolat, le thé et le café, ces aliments doués d'un arome suave et pénétrant qui peut exciter la verve des poëtes et des artistes, et répandre un certain charme sur l'existence des gens de labeur, aux divers degrés de l'échelle sociale, tout en rendant leur nutrition plus saine et plus agréable.

Parmi les articles du présent livre qui ont reçu d'importants développements ou sont même tout à fait nouveaux, et qui reposent sur de minutieuses analyses exécutées par M. Payen,

avec l'habile concours de M. Billequin, on peut citer ceux relatifs à la composition immédiate de plusieurs des produits importants du dépeçage des animaux de boucherie, tels que le cœur, le foie, les rognons, la cervelle. Un assez grand nombre de poissons, de mollusques, de crustacés et de reptiles ont été aussi analysés avec soin et compris pour la première fois dans la présente édition.

Parmi les résultats des analyses chimiques il en est quelques-uns non moins importants qu'ils étaient inattendus. C'est ainsi que M. Payen a constaté dans les tissus propres du cœur, une notable proportion (24 pour 100 de l'organe desséché) de graisse qui avait échappé à Berzélius, etc.; dans la cervelle du mouton 10 pour 100 de matières azotées au lieu de 7 pour 100 trouvées dans le cerveau de l'homme, et dans plusieurs poissons (carpe, gardon) jusqu'à 13 pour 100 de corps gras non signalés par Schutz et Limpricht (l'anguille a même fourni 23 pour 100 de matière grasse).

Les fromages ont été l'objet d'un travail important, dans lequel sont rectifiées les analyses et les théories d'un récent mémoire sur cette importante substance alimentaire.

Des observations nouvelles et d'une application de tous les jours seront cherchées aux chapitres concernant les viandes et les bouillons (spécialement étudiés en vue des améliorations à introduire dans le régime des hôpitaux), le lait, le beurre, les sucres, les céréales, le pain, les graines des légumineuses, les fruits charnus et oléagineux, les légumes herbacés, les champignons, sorte de chair végétale, les eaux, les vins, le cidre, la bière, l'alcool, les liqueurs, etc.

De l'ensemble de ses recherches et de leur comparaison, M. Payen déduit l'*équivalent alimentaire* des substances qui entrent dans notre consommation.

Un chapitre entier est consacré à l'énumération et aux propriétés alibiles des substances très-variées qui entrent dans le régime alimentaire des Chinois, ce peuple antique et ingénieux à qui nous avons encore, pour l'économie domestique et les arts, tant à emprunter.

Terminons en disant que le beau livre de M. Payen, dans lequel la valeur scientifique est au niveau de l'importance pra-

tique, offre dans un premier chapitre un exposé des notions de physiologie et d'histoire naturelle nécessaires pour faire comprendre le mécanisme de la nutrition et les règles qu'il y faut apporter dans l'intérêt d'une bonne hygiène. Ces notions, d'une exposition aussi claire que concise, suffiront aux gens du monde en même temps que les hommes plus instruits y trouveront un résumé exact, et préparé en quelque sorte pour l'application, de leurs connaissances.

Ad. CHATIN.

REVUE MÉDICALE.

Action comparée de la morphine et de la codéine; par M. BERTHÉ.

Des expériences entreprises par l'auteur en commun avec le docteur Aran lui ont donné des résultats en harmonie avec ceux déjà signalés par M. Claude Bernard dans la séance de l'Académie des sciences du 29 août 1864.

Par ses propriétés sédatives et narcotiques la codéine est au premier rang des moyens que la thérapeutique possède en ce genre. Comparée à la morphine, elle offre sur cet alcaloïde une supériorité marquée en ce qu'elle ne donne jamais lieu à un sommeil lourd et agité, en ce qu'elle ne détermine jamais de transpirations ni d'éruptions à la peau, en ce qu'elle ne trouble jamais les fonctions digestives. Pas de constipations rebelles, pas d'envies de vomir, pas de vomissements. A ce titre la codéine paraît appelée à rendre de grands services dans les névroses douloureuses de l'estomac et M. Berthé a obtenu avec elle du calme dans des gastralgies qui avaient défié tous les autres moyens, la belladone comprise.

Nous accordons encore à M. Berthé que la codéine procure un sommeil calme et réparateur, mais il exagère un peu les propriétés de cet alcaloïde dans l'appréciation suivante : « Ces toux rebelles de la bronchite et surtout de la phthisie pulmonaire, ces douleurs vives et acerbantes du rhumatisme, de la goutte, et surtout des affections organiques, du cancer par exemple, qui troublent le sommeil et empêchent les malades de goûter

un instant de repos, sont oubliées au milieu de ce repos léger, calme et bienfaisant que procure la codéine.

« Employée dans les mêmes circonstances, la morphine calme les malades avec autant d'intensité que la codéine, mais on constate des différences considérables dans les effets secondaires. A la suite du calme et du sommeil provoqués par la codéine, les malades se retrouvent soulagés et joyeux. Le calme et le sommeil provoqués par la morphine, sont presque constamment suivis de pesanteurs de tête et d'un malaise accompagné d'hébétude, qui se dissipent lentement. Ces accidents s'opposent à l'usage longtemps accoutumé de cet alcaloïde chez tous les malades pléthoriques susceptibles de congestions fréquentes ou victimes de ces mêmes accidents. (*Comptes rendus de l'académie des sciences, communication de* M. Bernard.)

Études nouvelles sur les causes et les effets de la diathèse urique, par le Docteur Auguste Mercier.

La diathèse urique est beaucoup plus fréquente qu'on ne l'a cru jusqu'ici. Ses effets ne peuvent manquer d'apparaître de plus en plus désastreux à mesure qu'on l'étudiera davantage.

Son principal point de départ est le canal digestif. Elle est le résultat d'une élaboration insuffisante et d'une assimilation imparfaite; les produits, trop peu animalisés, n'arrivent pas à l'état d'urée, dont la solubilité faciliterait l'élimination.

La série des troubles qui amènent le plus ordinairement la formation urique consiste dans des digestions pénibles accompagnées d'aigreurs d'estomac, de pituites, de développement de gaz, d'éructations, de borborygmes et de flatuosités; quelquefois de vomissements, de constipations opiniâtres ou de diarrhée. Le chyle produit est mal élaboré et devient plus ou moins nuisible aux organes qu'il parcourt et à ceux qui ont avec ceux-ci des rapports de connexion ou de sympathie fonctionnelle, comme le foie, la rate, le pancréas. Le sang à son tour est imparfaitement reconstitué.

La cause de ces troubles est dûe le plus souvent aux aliments et aux boissons qui nuisent par leur quantité ou leur qualité.

La goutte et la gravelle s'observent chez des individus man-

geant beaucoup, de manière à former dans l'estomac une masse volumineuse que les sécrétions gastrique, hépatique, pancréatique, pénètrent difficilement, et contre laquelle s'épuisent en vain les efforts péristaltiques.

Elle s'observe aussi chez ceux qui mangent beaucoup trop souvent, les excitations se succédant sans interruption, finissent alors par dégénérer en irritation maladive ; chez ceux qui mangent trop vite et ne mâchent pas assez leurs aliments, de manière que ceux-ci, mal divisés et imparfaitement insalivés, résistent au dissolvant gastrique ; de ceux enfin qui usent de mets trop réfractaires au travail digestif, et surtout de condiments trop excitants.

Les boissons sont nuisibles, si elles sont prises en trop grande quantité ; elles délayent alors le fluide gastrique, de manière à annuler ses propriétés ; si elles sont trop irritantes, comme les vins purs, surtout en certaine quantité, les liqueurs alcooliques, l'absinthe, etc. Le café non plus ne paraît pas à M. Mercier à l'abri de ce reproche.

Les personnes atteintes de gastroentérite chronique voient très-souvent, pour peu qu'elles mangent, de l'acide urique, et surtout des urates en abondance, dans l'urine. M. Mercier pense que c'est précisément à un dérangement des fonctions digestives que certaines personnes condamnées à rester au lit par une maladie, une fracture, etc., doivent d'éprouver les douleurs de la goutte ou de la pierre, que l'on qualifie alors du nom de *douleurs rhumatismales*, de *goutte rhumatismale*, ou *de rhumatisme goutteux*.

Les autres conditions qui favorisent la formation de l'acide urique sont l'inaction, aussi bien que les exercices violents, après les repas. Les excès vénériens surtout dans les mêmes circonstances exercent l'influence la plus funeste ; il en est de même des chagrins opiniâtres, des insomnies, des contentions d'esprit.

Les effets de la diathèse urique sont fort nombreux : M. Mercier signale entre autres l'augmentation de la densité du sang et la gêne de la circulation, la pléthore, la dyspnée, l'oppression, des accès d'asthme, des battements de cœur, des troubles de sécrétion, la dilatation et quelquefois la flexuosité des vais-

seaux, leur état variqueux, l'altération des os et les concrétions solides.

Les goutteux sont sujets, non-seulement aux congestions cérébrales, aux apoplexies, aux ramollissements du cerveau, mais aussi aux maladies de la moelle épinière, surtout dans sa région terminale. L'abus des organes sexuels en est la cause par la phlogose qu'il détermine.

La diathèse urique détermine l'accroissement du tissu cellulaire et l'obésité, des éruptions herpétiques, le pityriasis, des furoncles, l'anthrax, etc.

L'irritation des reins, de la vessie, de l'urèthre, leur inflammation et ses conséquences peuvent aussi en être la suite. De là la dysurie et même la rétention d'urine, par la contraction de la *valvule musculaire du col de la vessie*, signalée par M. Mercier; le spasme, la contracture et jusqu'à la rétraction des muscles qui agissent sur la région membraneuse.

Enfin la diathèse urique peut non-seulement occasionner l'impuissance, mais aussi la spermatorrhée. Chez la femme elle détermine la diminution et même la suppression des menstrues. (*Bulletin de la société médicale du Panthéon.*)

Empoisonnement par l'application sur la peau de la teinture d'iode.

Un émigrant indien, âgé de dix-sept ans, présentait quelques ganglions tuméfiés dans la région parotidienne. On lui fit sur la partie malade un badigeonnage avec une forte solution de teinture d'iode. Cinq heures après, le malade présenta des vomissements et des selles liquides d'une couleur jaunâtre. Le lendemain matin il offrait tous les symptômes de l'iodisme. Pouls petit et rapide, anxiété, soif intense, sensation de brûlure du côté de l'abdomen, vomissements, diarrhée, suppression des urines.

L'intelligence était intacte, et il n'y avait aucun phénomène du côté du cerveau. Toute trace d'iode avait disparu sur la peau; il n'y avait pas eu vésication. Malgré le traitement ordinaire par les opiacés, l'amidon, la mort survint trente heures après l'application de la teinture. L'autopsie ne présenta rien de

très-particulier à noter : la vessie ne contenait que 45 grammes d'urine renfermant des traces d'iode. (*Medical Times and Gazette et Bulletin général de thérapeutique.*)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la solubilité de l'or dans les acides; par M. REYNOLDS. — Même sujet, par M. SPILLER (2). — L'or est insoluble dans l'acide sulfurique pur; il y devient soluble quand on ajoute un peu d'acide azotique. La chaleur favorise la dissolution, qui s'opère mieux aussi avec de l'or très-divisé qu'avec de l'or en masse compacte. Ce fait observé par M. Reynolds, est devenu de la part de M. Spiller, l'objet d'un examen dont voici les résultats.

La dissolution aurique est de couleur jaune; en présence de l'eau, elle se décompose en donnant lieu à un dépôt d'or très-divisé. Exposée à l'air dans une capsule en porcelaine, elle s'altère par suite de l'absorption d'un peu d'humidité, et se recouvre d'une pellicule métallique d'or réduit qui se redissout quand on chauffe.

Pour donner de la stabilité à une dissolution pareille et la mettre en état de résister à l'action de l'eau, il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin, évidemment parce qu'il se forme alors de l'eau régale et, par suite, du chlorure d'or; aussi n'a-t-on qu'à ajouter un peu de sel marin pour que le précipité d'or primitivement formé sous l'influence d'une addition d'eau, se dissolve peu à peu.

Avec une lame d'or servant comme pôle positif dans de l'acide sulfurique (9 part.) et acide azotique (1 part.), la dissolution aurifère se produit assez vite à condition que le pôle négatif soit formé d'une lame de platine et que la pile employée soit suffisamment énergique. De l'oxygène se dégage; le liquide se

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 380.

colore aussitôt et au bout de quelque temps, la lame de platine se recouvre d'or métallique.

Avec de l'acide sulfurique sans acide azotique, la lame d'or se ronge il est vrai, mais l'or dissous ne tarde pas à se déposer sur l'anode de platine, l'hydrogène naissant l'ayant aussitôt réduit. La dissolution d'or ne saurait donc être effectuée dans ce cas.

Elle s'effectue encore moins dans l'acide sulfurique étendu, bien que le métal se recouvre peu à peu d'une mince pellicule d'oxyde d'or ainsi que l'a précédemment reconnu M. Bunsen.

L'auteur se demande si la dissolution aurifère doit être considérée comme du sulfate d'or, pareil à celui que Pelletier a fait connaître et qui laisse déposer de l'or quand on ajoute de l'eau. Il répond négativement attendu que, au dire de Pelletier, celle-ci laisse déposer de l'or quand on la chauffe légèrement tandis que la dissolution Reynolds demeure intacte (1).

Sur l'iodure d'azote et quelques-uns de ses dérivés; par M. Stahlschmidt (2). — Les différents chimistes qui se sont occupés de l'iodure d'azote tels que MM. Sérullas, Millon, Bunsen, Gladstone, Bineau, ne sont pas d'accord sur la constitution de ce composé curieux. Suivant les uns il doit être formulé par $Az\,I^3$ ou $Az\left\{\begin{matrix}I\\I\\I\end{matrix}\right.$, suivant les autres il renferme de l'hydrogène.

---

(1) L'observation de Reynolds est fondée sur l'action exercée par l'hypoazotide $Az\,O^4$ sur l'or qu'il dissout aisément comme on sait; mais on sait aussi que l'eau détruit ce composé en le transformant en acide azotique et bioxyde d'azote qui sont sans action sur l'or; de là la précipitation par l'eau, du liquide aurifère.

Au reste les dissolutions contenant de l'oxyde d'or sont en général peu stables, elles abandonnent de l'or métallique dès qu'on les affaiblit moyennant une addition d'eau; sont dans ce cas les dissolutions de Pelletier, obtenues en faisant dissoudre du peroxyde d'or dans l'acide sulfurique ou dans de l'acide azotique. Un résumé du travail de Pelletier se trouve dans le *Traité de chimie appliqué aux arts* de M. Dumas, t. III, p. 692.

J. N.

(2) *Ann. physik. chem.* t. CXIX, p. 421.

M. Bunsen entre autres le représente par $Az I^3 + Az H^3$. M. Stahlschmidt concilie le tout en admettant l'existence de deux iodures d'azote représentés par les formules qui précèdent.

De ses analyses, M. Stahlschmidt conclut que l'iodure d'azote préparé avec une dissolution *alcoolique* d'iode et une dissolution *aqueuse* d'ammoniaque, a une composition correspondant à la formule $I^3 Az$.

Qu'au contraire il a pour formule $Az I^2 H$ quand il a été préparé avec des dissolutions *exclusivement* alcooliques.

L'auteur admet également l'existence du composé de M. Bunsen; toutefois il ne s'est pas attaché à le préparer.

Le composé qui lui a servi dans les expériences dont nous allons parler a été obtenu en faisant dissoudre 120 grammes d'iode dans de l'alcool, précipitant par de l'ammoniaque et lavant à grande eau. Sa formule est donc $I^3 Az$.

Or, additionné d'un excès d'éther méthyliodhydrique, il se décompose en donnant lieu à un dégagement d'azote. Au bout de vingt-quatre heures le liquide est devenu brun et acide; il contient maintenant du pentaïodure de tétraméthylammonium ainsi que de l'iodoforme et du diiodure de méthylammine

$$Az \left\{ \begin{array}{l} I^2 \\ C^2H^3 \end{array} \right.$$

En traitant le pentaïodure de tétraméthylammonium par l'ammoniaque, il a obtenu une poudre noire devenant verte par un frottement doux, mais détonant par le choc ainsi qu'à la température de 100°. L'auteur considère cette poudre comme formée par l'union de l'iodure d'azote avec le pentaïodure.

Sur un principe immédiat du ratanhia; par M. WITTSTEIN (1). — En examinant un extrait de Ratanhia américain, en vue d'y trouver l'acide Kramerique de Peschier, M. Wittstein obtint un alcaloïde paraissant identique à la tyrosine. Un résultat analogue vient d'être obtenu par M. Ruge à cela près

(1) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1054.

que le nouvel alcaloïde est différent de la tyrosine. Celle-ci ayant pour formule :

$$C^{18}\,H^{12}\,Az\,O^{6}$$

celle-là se formule par

$$C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^{6}$$

M. Ruge lui donne le nom de Ratanhine.

Sur la résine de turbith; par M. SPIRGATIS (1). — Cette résine est une glucoside de même que celle d'autres convolvulacées telles que la *convolvuline*, la *jalappine*, la résine de l'Ipomæa purgans (Wender) et celle de l'Ipomæa orizabensis (Pelletan). Selon l'auteur, la *scammonine* est identique avec la jalappine qui est soluble dans l'éther.

La *turpethine* ou résine de l'Ipomæa turpethum (R. Br.) est insoluble dans l'éther ; elle diffère donc de la jalappine dont elle possède, toutefois, la composition centésimale (2) ; la racine contient environ 4 pour 100 de turpethine. L'alcool dissout celle-ci en prenant une couleur brune qu'on ne saurait enlever par le noir animal ; en conséquence, on chasse l'alcool par évaporation, précipite la résine par de l'eau, puis, après avoir fait bouillir avec ce véhicule, on fait sécher, réduire en poudre et digérer avec de l'éther ; enfin, on reprend par l'alcool absolu et on précipite par l'éther.

Après plusieurs purifications pareilles, on obtient une résine brunâtre réduisible en une poudre grise qui irrite fortement les muqueuses du nez et de la bouche. Elle fond vers 183° C.

Chauffée sur la lame de platine, elle fond, brunit, brûle avec une flamme fuligineuse et se carbonise en émettant une vapeur irritante.

---

(1) *Zeitschr. chem. pharm.*, vij, p. 442.

(2) Savoir :

	Jalap (Mayer)	Scammon.	Turpeth. (Spirgat.)
C	56,52	56,50	56,60
H	8,18	7,97	7,81
O	35,30	35,53	35,59

en harmonie avec la formule

$$C^{68}\,H^{56}\,O^{32}.$$



Avec l'acide sulfurique elle se comporte comme ses congénères; elle donne une dissolution rouge qui brunit à la longue quand on l'étend d'eau.

Avec les bases puissantes, la turpethine se comporte comme la jalappine, fixe de l'eau et se transforme en un acide soluble, l'*acide turpethique* $C^{68} H^{60} O^{36}$, différant par HO, des acides jalappique et scammonique $C^{68} H^{59} O^{35}$.

Pour le préparer, il faut faire dissoudre la turpethine, à chaud, dans de l'eau de baryte, précipiter la baryte par de l'acide sulfurique, faire digérer avec de l'oxyde de plomb hydraté afin d'éliminer l'acide sulfurique, précipiter par l'hydrogène sulfuré et évaporer à siccité. Le produit est amorphe, transparent et très-hygroscopique; dénué d'odeur mais offrant une saveur aigrelette suivie d'amertume, brûlant à chaud avec une flamme fuligineuse.

En présenoe de l'acide chlorhydrique, la turpethine se dédouble en glucose et en acide *turpetholique* $C^{32} H^{32} O^{8}$ qu'il faut rapprocher de l'acide scammonolique $C^{32} H^{30} O^{6}$.

Le *turpetholate de soude* $C^{32} H^{31} O^{7}$ NaO, se présente en masse blanche soyeuse formée de lames rhomboïdales microscopiques.

Le sel de baryte est anhydre et amorphe.

Sur l'éverniine; par M. Stude (1). —Ce principe immédiat tire son nom de l'*Evernia prunastri*, un lichen très-répandu qui le contient en proportions notables. On l'en extrait facilement, en faisant macérer la plante dans une lessive faible de potasse ou de soude.

Quand le liquide a contracté une coloration verte, on filtre; ajoutant ensuite de l'alcool, l'éverniine se précipite en flocons bruns que l'on purifie par dissolution dans l'eau et traitement par le noir animal et précipitation par l'alcool. Il est vrai que la matière entraîne toujours quelques sels, mais en abandonnant le liquide à lui-même, ceux-ci se séparent à l'état de cristaux.

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXI, p. 242.

Desséchée, l'éverniine constitue une poudre jaunâtre, amorphe. Elle est douée d'odeur et de saveur; se gonfle dans l'eau froide et s'y dissout à chaud. L'acétate de plomb ammoniacal la sépare de ses dissolutions aqueuses; le précipité est soluble dans l'acide acétique. L'iode est sans action sur elle; les acides faibles la transforment rapidement en glucose. Les dissolutions aqueuses offrent une consistance mucilagineuse; elles dissolvent (1) le sulfate et le sulfure de plomb.

L'auteur lui attribue la formule $C^{12} H^{14} O^{14}$. Il a retiré de la *Borrera ciliaris*, un principe analogue sinon même identique.

Sur les scories de haut-fourneaux; par M. Porry (2). — L'emploi qu'on fait du laitier des hauts-fourneaux, soit dans l'agriculture, soit dans la confection des briques, des tuiles, des ciments ou des pierres artificielles, nécessite toujours une pulvérisation préalable, assez coûteuse à cause de la grande dépense de force qu'elle occasionne. L'auteur opère plus économiquement cette division en dirigeant un jet de vapeur ordinaire ou surchauffée dans le laitier au moment où il s'écoule. Le laitier se boursoufle alors, se divise en filaments assez semblables à de la laine grossière et assez légers pour être enlevés par un courant d'air.

Le jet de vapeur doit être en nappe et sous une pression suffisante. A l'état de division sous lequel on l'obtient, le laitier peut déjà convenir à plusieurs usages; toutefois s'il doit servir comme amendement, il doit être réduit en poudre fine, ce qui, avec un produit déjà désagrégé, se fait plus facilement qu'avec les morceaux vitreux et compactes tels qu'on les voit s'accumuler à la porte des usines métallurgiques.

---

(1) Peut-être ne fait-elle que les tenir en suspension en vertu de la viscosité qu'elle communique à l'eau, semblable en ceci à la gomme, à l'inuline et autres substances de cette catégorie.

L'*evernia prunastri* a été précédemment étudiée par M. Stenhouse qui en a extrait l'acide évernique $C^{34} H^{16} O^{13}$, HO (*Annuaire de chimie*, 1849, p. 450).

(2) *Dingl. pol. Journ.*, t. CLXXIV, p. 384.

Sur l'hyposulfite de chaux; par M. Herschel (1). — En Angleterre, l'hyposulfite de chaux est employé dans le traitement de la phthisie. Voici comment M. Pelli propose de le préparer.

On prend :

Fleur de soufre.	10
Chaux vive.	5
Eau.	60

On fait bouillir. Il se produit ainsi un mélange de sulfure de calcium et d'hyposulfite de chaux dans lequel on dirige un courant de gaz sulfureux; quand le liquide est devenu neutre et incolore, on filtre, on évapore à une température inférieure à 60° et on fait cristalliser (2).

On peut encore le préparer au moyen d'une dissolution faite à chaud, avec du chlorure de calcium cristallisé (22 part.) et une autre formée d'hyposulfite de soude (25 part.) dans 30 parties d'eau. On évapore en ayant soin de rester toujours au-dessous de 60° C., sous peine de voir l'hyposulfite de chaux se détruire. Les cristaux ont pour formule

$$CaO, S^2O^2 + 6 HO.$$

Faits concernant la betterave à sucre; par M. Stammer (3). — Après avoir opéré sur dix betteraves venues à la file dans le même champ et reconnu dans chacune une proportion de sucre différente de l'autre, M. Stammer en conclut qu'il n'est pas rationnel de se baser sur les résultats analytiques fournis par une seule betterave pour calculer le rendement de tout un champ.

---

(1) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1070.

(2) L'hyposulfite de chaux peut se préparer plus économiquement encore d'après le procédé de M. E. Kopp, au moyen des résidus de soude. Ces résidus, très-riches en sulfure de calcium, contiennent aussi de la chaux vive. On les fait bouillir avec de la fleur de soufre puis, dans la dissolution de sulfure de calcium obtenu, on fait passer du gaz sulfureux jusqu'à refus.

J. N.

(3) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 392.

Ensuite il parle d'une terre à betteraves qui offrait cela de particulier, que la majeure partie des plantes à graine n'ont pas donné de pédoncule floral et se sont, par conséquent, montré réfractaires à la reproduction.

La racine elle-même était volumineuse et couronnée de plusieurs verticilles floraux (il y en avait jusqu'à 16). Le poids de la betterave dépouillée de feuilles, variait entre 1 et 4 kil.

Mais les pieds qui avaient donné de la graine, en étaient si riches qu'ils en fournirent beaucoup plus que les porte-graines des autres champs.

Il y avait donc là des betteraves stériles et des betteraves excessivement fertiles. Cet état de choses devait tenir au sol, car des graines prises dans le même sac, réussirent parfaitement ailleurs.

Vérification faite on reconnut ceci : le champ qui a offert cette anomalie sans exemple était attenant à une petite fabrique de sucre de betteraves ; durant toute la campagne précédente il a été arrosé avec les résidus liquides de cet établissement, résidus qui consistaient notamment en eau de condensation, en eau de lavage des racines et du noir animal ; le champ était drainé en sorte que toutes ces eaux sales se purifiaient et s'écoulaient plus loin, limpides et potables par les collecteurs de drains.

Le champ qui, d'ailleurs, convenait particulièrement à la culture de la betterave, n'avait pas été fumé cette année-là (1).

Une analyse comparative faite sur les betteraves des deux sortes ainsi que sur des betteraves venues dans les conditions normales a conduit à ce résultat que les betteraves stériles *étaient particulièrement riches en chlorures*. Ces sels ont été évidemment amenés par les eaux de fabrique.

J. NICKLÈS.

---

(1) Ce sont donc les phosphates qui manquaient ; il n'en faut pas davantage pour empêcher un végétal de produire des fruits.

J. N.

Sur une nouvelle classe d'isomérie.

Par M. Berthelot.

Les corps isomères, c'est-à-dire formés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, peuvent être partagés en un certain nombre de classes ou groupes généraux. Dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* (t. II, p. 658), j'ai admis les divisions suivantes :

1° *Compositions équivalentes :* ce sont les corps qui n'offrent entre eux qu'une relation purement accidentelle. Par exemple l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, et le dialdéhyde, $(C^4H^4O^2)^2$.

2° *Métamérie :* ce sont les corps formés par l'association de deux principes distincts, entre les formules desquels s'établit une compensation. Par exemple l'éther méthylacétique, $C^2H^2(C^4H^4O^4)$, et l'éther éthylformique, $C^4H^4(C^2H^2O^4)$.

3° *Polymérie :* ce sont les corps formés par la réunion de plusieurs molécules en une seule. Amylène : $C^{10}H^{10}$; et diamylène, $(C^{10}H^{10})^2$.

4° *Isomérie proprement dite :* ce sont les corps distincts par leurs propriétés et qui conservent leurs différences en traversant certaines combinaisons, mais dont les propriétés résultent de l'arrangement intérieur de la molécule composée prise dans son ensemble, plutôt que de la diversité des générateurs qui ont pu lui donner naissance. Tels sont l'essence de térébenthine et l'essence de citron, les sucres, les acides tartriques symétriques, les deux genres d'éthylsulfates, etc.

5° *Isomérie physique :* ce sont les états différents d'un même corps, dont la diversité s'évanouit toutes les fois que le corps traverse une combinaison. Tels sont les effets dus à la surfusion, à la phosphorescence, etc.

A ces cinq classes, je propose d'en ajouter une nouvelle : c'est la *kénomérie* (1), distincte de toutes les autres, quoique voisine de la métamérie. Elle répond aux faits suivants :

(1) κενὸν, vide.

Deux composés distincts peuvent perdre, par l'effet de certaines réactions, des groupes différents d'éléments, de façon à être ramenés à une composition identique; cependant les deux dérivés peuvent demeurer distincts par leurs propriétés physiques et chimiques : ils retiennent quelque chose de la structure des composés générateurs. Il semble que les édifices primitifs subsistent, mais avec des parties vides différentes, ce qui ramène leur composition à être identique, sans qu'il en soit de même de leur arrangement. Citons des exemples.

L'alcool, d'une part, $C^4H^6O^2$, peut perdre 2 équivalents d'hydrogène et se changer en aldéhyde, $C^4H^4O^2$.

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2.$$

Le glycol, d'autre part, $C^4H^6O^4$, peut perdre 2 équivalents d'eau et se changer en éther glycolique (1), $C^4H^4O^2$.

$$C^4H^6O^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^2.$$

L'éther glycolique et l'aldéhyde sont isomères; leur composition est la même, mais leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent extrêmement. Voilà un cas très-net de kénomérie.

En voici un autre. L'essence de térébenthine, ou plus exactement le térébenthène, peut se combiner avec l'acide chlorhydrique, et former, suivant les conditions, deux chlorhydrates distincts :

Un monochlorhydrate. . . .	$C^{20}H^{16}HCl$.
Et un dichlorhydrate. . . .	$C^{20}H^{16}2HCl$.

Dans aucun de ces corps l'état moléculaire du térébenthène naturel ne subsiste (2) : il a été modifié profondément dans l'acte de la combinaison, et il l'a été d'une manière différente dans les deux cas, car les deux corps ne sont pas transformables directement l'un dans l'autre.

Au monochlorhydrate répond une série monoatomique qui en dérive :

	Série camphénique.
Chlorhydrate.	$C^{20}H^{16}(HCl)$,
Bromhydrate.	$C^{20}H^{16}(HBr)$.
Hydrate.	$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$.

(1) Syn. oxyde d'éthylène.

(2) V. Comptes rendus, t. LV, p. 544 (1862).

Acétate..	$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$.
Stéarate.	$C^{20}H^{16}(C^{36}H^{36}O^4)$.

Au dichlorhydrate, répond également une série diatomique qui en dérive.

	Série terpilénique.
Chlorhydrate	$C^{20}H^{16}(2\,HCl)$.
Bromhydrate.	$C^{20}H^{16}(2\,HBr)$.
Hydrate.	$C^{20}H^{16}(2\,H^2O^2)$.
Acétate	$C^{20}H^{16}(2\,C^4H^4O^4)$?
Stéarate.	$C^{20}H^{16}(2\,C^{36}H^{36}O^4)$?

Ces relations générales ont été établies par mes expériences. Or si l'on décompose le chlorhydrate monoatomique, avec les précautions convenables pour ne pas en altérer l'état moléculaire (1), on obtient un carbure d'hydrogène cristallisé, le *camphène*, $C^{20}H^{16}$, apte à reproduire immédiatement les corps de la série dont il dérive: il possède en quelque sorte la même structure moléculaire que le monochlorhydrate, sauf le vide laissé par l'élimination des éléments chlorhydriques.

Le chlorhydrate diatomique, décomposé de même, fournit le *terpilène*, $C^{20}H^{16}$, qui offre les mêmes relations avec la série diatomique; il possède en quelque sorte la même structure que le dichlorhydrate, sauf le vide laissé par l'élimination des éléments chlorhydriques.

L'isomérie du camphène et du terpilène s'explique donc aisément, mais à la condition de remonter aux séries dont ils dérivent, et spécialement à l'état moléculaire qui s'est produit, au moment où ont pris naissance les deux combinaisons chlorhydriques génératrices de ces séries. C'est cet état, déterminé sous l'influence de l'acide chlorhydrique et dans l'acte même de la combinaison, qui tend à persister dans les dérivés consécutifs.

Les phénomènes que je viens de préciser par des exemples occupent une très-grande place en chimie organique.

J'ajouterai qu'ils interviennent également en chimie minérale. La plupart des faits relatifs à l'isomérie dans les corps simples (allotropie), me paraissent en effet s'expliquer par des

(1) V. Comptes rendus, t. LV, p. 498 (1862).

considérations analogues, c'est-à-dire en invoquant une certaine permanence des propriétés des composés dans les éléments qui en sont dégagés.

Le fait ne me paraît pas douteux pour le soufre. Quiconque a comparé les soufres mous ou les soufres insolubles des diverses provenances, tels que ceux qui dérivent des polysulfures, des hyposulfites, du chlorure de soufre, etc., ne se refusera pas à admettre ma conclusion. Ces états divers et multiples sont corrélatifs avec la nature des combinaisons dont ils dérivent; ou pour mieux dire ils dépendent de deux ordres de causes, la nature des combinaisons génératrices et les conditions de leur décomposition.

Pour passer de l'état commun et définitivement stable de soufre octaédrique à ces états multiples qui participent déjà de l'arrangement intérieur des combinaisons, il faudrait dépenser une certaine quantité de travail. De là, mais en sens inverse, les dégagements de chaleur qui accompagnent la transformation du soufre mou en soufre cristallisable, d'après M. Regnault; celle du soufre insoluble en soufre octaédrique, d'après mes expériences. J'ai trouvé d'ailleurs que ces dégagements de chaleur ne sont pas les mêmes pour les diverses variétés de soufre insoluble, pour le soufre insoluble des hyposulfites, par exemple, et pour le soufre insoluble du chlorure; ce qui est conforme aux considérations précédentes.

En un mot, les divers états que le soufre présente, alors qu'il est extrait de ses combinaisons, me paraissent représenter des phénomènes comparables à ceux de la kénomérie en chimie organique.

Ces considérations me semblent également applicables aux divers états du carbone. On sait en effet que le carbone extrait du charbon de bois purifié, dégage plus de chaleur en brûlant que le diamant. D'où il suit que la transformation du diamant en charbon doit absorber de la chaleur. Le carbone, en sortant de ses combinaisons sous forme de charbon, retient donc, comme le soufre, quelque chose de la structure de ces mêmes combinaisons; son aspect physique le prouve déjà, ainsi que les propriétés calorifiques que je viens de rappeler. Il en est de même du bore, du silicium et d'autres corps simples

encore : leurs états multiples correspondent à la notion de la kénomérie.

Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la formation des combinaisons organiques.

Par M. Berthelot.

Je me propose de rechercher quels sont les phénomènes calorifiques qui président à la formation des combinaisons organiques, en d'autres termes quelle est la nature et la grandeur du travail nécessaire à leur synthèse : ce sont là des données fondamentales, aussi bien pour la chimie que pour la physiologie.

Voici le résumé des résultats auxquels je suis arrivé, en passant en revue les principales classes de composés organiques et leur formation, telle qu'elle résulte, non de vues *à priori*, mais d'expériences réalisées. En général, mes raisonnements reposent sur le principe des forces vives : ils consistent à comparer deux systèmes équivalents, susceptibles, d'une part, d'être transformés l'un dans l'autre, et, d'autre part, de fournir par leur combustion complète les mêmes quantités d'eau et d'acide carbonique (1).

I. *Carbures d'hydrogène.* — Rappelons d'abord, en précisant leur sens par de nouvelles interprétations, divers faits sur lesquels nous aurons occasion de nous appuyer.

1° Les carbures $C^{2n} H^{2n}$ conservent à peu de chose près l'énergie calorifique de leurs éléments. Ainsi le gaz oléfiant ou éthylène, $C^4 H^4$, produit par sa combustion 334 calories et ses éléments 326, (2); l'amylène, $C^{10} H^{10}$, produit 804, au lieu de 815. Ces nombres sont aussi voisins que possible; leurs légères différences peuvent être attribuées aux changements d'état et d'ar-

(1) Mes calculs reposent sur les chaleurs de combustion déterminées par Dulong, par M. Andrews et surtout par MM. Favre et Silbermann, à qui nous devons de si précieuses données.

(2) $C^2 = 94$; $H = 69$.

rangements physiques. D'ailleurs la discussion comparée des expériences de Dulong, de M. Andrews, de MM. Favre et Silbermann prouve que l'on ne saurait raisonner, en pareille matière, avec certitude sur des différences qui ne dépassent pas 2 ou 3 centièmes des quantités principales. Cependant la chaleur de combustion de l'éthalène, $C^{32} H^{32}$, étant inférieure d'un seizième à celle des éléments, il est permis de regarder cette différence comme représentant la chaleur dégagée lors de la formation d'un carbure aussi peu condensé et aussi peu volatil.

2° En général, on peut calculer à peu de chose près la chaleur de combustion d'un carbure $C^{2n} H^{2n}$, d'un alcool, d'un éther, d'un acide, en ajoutant le nombre $n \times 155$, à celle d'un corps homologue qui en diffère par $n\ C^2 H^2$. Comme $C^2 + H^2$ répond à 163, la différence, 8 calories, exprime le travail moyen dépensé lors de la transformation d'un corps dans son homologue prochain, *pris sous sa forme actuelle*. C'est le vingtième de la chaleur que produirait la combustion complète des éléments que l'on ajoute ou retranche au nouveau composé.

3° Les carbures camphéniques, $C^{20} H^{16}$, doivent être rangés à côté des précédents. La chaleur de combustion des essences de térébenthine et de citron, carbures doués du pouvoir rotatoire, diffère peu de celle des éléments. Mais celle du térébène, carbure isomère privé du pouvoir rotatoire, et qui résulte de la transformation des précédents, par une méthode due à M. H. Deville, est plus faible de $\frac{1}{18}$; il semble donc que la transformation d'un corps optiquement actif en son isomère inactif donne lieu à un dégagement de chaleur.

4° La transformation d'un carbure dans son polymère donne lieu à un dégagement de chaleur. Ce dégagement s'observe directement et sans complication étrangère, lors de la transformation *complète* du térébenthène en polymères sous l'influence d'une trace de fluorure de bore. On peut citer à l'appui les nombres suivants dont le dernier est surtout concluant :

Amylène,	$C^{10}H^{10}$	: chaleur de combustion, 804.
Diamylène	$(C^{10} H^{10})^2$	: 1582 au lieu de 1608.
Tétramylène	$(C^{10} H^{10})^4$	: 3060 au lieu de 3216.

Cette perte de chaleur est corrélative avec un accroissement de point d'ébullition et de densité dans les polymères.

Tandis que l'équivalent et la densité de vapeur doublent dans les polymères, la chaleur spécifique change à peine, circonstance fort importante pour la discussion des poids atomiques des corps simples ou composés. Elle prouve que ceux-ci ne sauraient être déterminés d'une manière absolue, et autrement qu'à un multiple près, par la connaissance des chaleurs spécifiques.

5° Le type des carbures formés avec dégagement de chaleur est le formène ou gaz des marais, C^2H^4. Sa combustion produit 210 calories; celle de ses éléments 232. D'où il suit que la production du formène, *dans son état actuel*, dégage 22 calories : c'est à peu près la même quantité de chaleur qui répond à la formation du même volume de gaz ammoniac, AzH^3, ou de gaz chlorhydrique HCl. C'est le tiers de celle qui répond à la formation du même volume de vapeur d'eau, H^2O^2.

6° La comparaison suivante me paraît mériter quelque attention. Supposons que la chaleur de combustion des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, puisse être calculée en ajoutant $n \times 155$ à celle du formène, suivant la loi observée dans diverses séries homologues de carbures, d'alcools, d'acides, etc.; Nous savons d'ailleurs que, entre les carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, et les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, il existe des relations d'analyse et de synthèse, telles que, l'un d'eux étant donné dans une série, on peut former le carbure correspondant dans l'autre série.

Il s'agit de prévoir les phénomènes calorifiques qui accompagnent ces métamorphoses réciproques.

Or, le système $C^4H^4 + H^2$, par exemple, produit en brûlant $384 + 69 = 403$ calories; le système C^4H^6 produirait $210 + 155 = 365$.

L'union d'un carbure éthylénique avec l'hydrogène pour former un hydrure donnerait donc lieu à un *dégagement* de chaleur, et la transformation inverse à une *absorption*. Il serait facile de montrer que ces conclusions sont conformes à la formation de l'hydrure d'éthylène dans la réaction de l'eau sur l'iodure d'éthylène.

En résumé, les carbures $C^{2n}H^{2n}$ dégagent de la chaleur, en s'unissant à l'hydrogène, H^2, comme on vient de le montrer; en s'unissant à l'oxygène, O^4, comme je le prouverai; en s'unis-

sant au chlore et au brome, Br^2, comme le prouve l'observation directe; à l'acide chlorhydrique, HCl, comme je l'ai établi pour l'amylène; c'est-à-dire dans la plupart des réactions qui donnent naissance aux autres combinaisons carbonées. Cette circonstance, jointe à la conservation de l'énergie calorifique des éléments dont elle est la conséquence, prouve que les carbures éthyléniques sont les vrais radicaux des combinaisons organiques.

II. *Alcools.* — En fixant les éléments de l'eau sur le gaz oléfiant, j'ai obtenu l'alcool ordinaire; en oxydant le gaz des marais, j'ai obtenu l'alcool méthylique : examinons quels phénomènes calorifiques répondent à ces deux méthodes générales de synthèse.

1° La chaleur de combustion de l'alcool ordinaire $C^4 H^6 O^2$ (321) diffère peu de celle du système équivalent : $C^4 H^4 + H^2 O^2$ (334). Même remarque pour l'alcool amylique, $C^{10} H^{12} O^2$ (788) comparé au système équivalent : $C^{10} H^{10} + H^2 O^2$ (804). Ces différences indiqueraient un léger dégagement de chaleur dans la synthèse des alcools dont il s'agit; mais elles sont assez faibles pour laisser prise au doute. Elles prouvent, dans tous les cas, que les carbures formés par suite du dédoublement des alcools précédents, ou les alcools formés inversement par suite de l'hydratation d'un carbure, conservent à peu près intacte l'énergie calorifique du système primitif.

2° La méthode d'oxydation produit des effets plus caractérisés. Soient les deux systèmes exprimés par l'équation :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2 H^4 O^2.$$

La combustion du premier produit 210 calories; celle du second 170 : d'où il résulte que la transformation du gaz des marais en alcool méthylique *dégage* 40 calories. C'est la moitié environ de la quantité de chaleur qui résulterait de l'union de l'hydrogène avec le même volume d'oxygène.

Les relations entre les corps homologues semblent conduire à généraliser ces faits, au moins comme signification générale. Peut-être même doit-on les appliquer aux alcools polyatomiques.

Du moins telle serait la transformation analogue du carbure $C^{12} H^{12}$ en glucose, $C^{12} H^{12} O^{12}$, c'est-à-dire en alcool polyatomique :

$$C^{12}H^{12} + 6O^2 = C^{12}H^{12} O^{12}.$$

En effet, $C^{12} H^{12}$ produit environ 959 calories, $C^{12} H^{12} O^{12}$, 726; la différence 233 : 6 = 39. La formation des sucres rentrerait ainsi dans une loi générale relative à celle des alcools.

Reportons-nous aux réactions successives, à l'aide desquelles on change expérimentalement le formène en alcool méthylique et comparons-les aux réactions minérales semblables exécutées sur l'hydrogène

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^3Cl + HCl \qquad H^2 + Cl^2 = HCl + HCl.$$
$$C^2H^3Cl + KO, HO = KCl + C^2H^4O^2 \qquad HCl + KO,HO = KCl + H^2O^2.$$

Comme la transformation du gaz des marais en alcool produit moins de chaleur que celle de l'hydrogène en eau, on peut conclure de ce qui précède que les réactions minérales qui interviennent dans le premier cas examiné, c'est-à-dire la métamorphose finale du chlore et de la potasse en acide chlorhydrique et chlorure de potassium, n'ont pas dégagé la même quantité de chaleur que si elles s'étaient exercées entre le chlore, l'hydrogène libre et la potasse :

Une partie de la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium est absorbée dans la synthèse de l'alcool méthylique.

Une dernière remarque : la chaleur dégagée (ou absorbée) dans la déshydratation des alcools étant très-faible, il en résulte que la chaleur dégagée dans la formation des alcools par oxydation est à peu près la différence entre la chaleur de formation de l'eau (69) par ses éléments et celle des carbures forméniques par les carbures éthyléniques. On le prouve par la suite des changements équivalents.

$$C^4H^4 + H^2 + O^2 = C^4H^6 + O^2;$$
$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2;\ C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

III. *Aldéhydes.* — Que la transformation des alcools en aldéhydes par oxydation donne lieu à un dégagement de chaleur, c'est ce que l'observation confirme chaque jour, mais je ne connais qu'une seule mesure applicable à cette réaction. L'acétone représente l'aldéhyde de l'alcool propylique d'hydratation

$$C^6H^8O^2 + O^2 = C^6H^6O^2 + H^2O^2$$

Or, la combustion du deuxième système produit 424 calories,

celle du premier doit en produire 476. La chaleur dégagée dans la transformation de cet alcool en aldéhyde = 52. Elle est moindre d'un quart que la chaleur dégagée par la formation de la même quantité d'eau avec l'hydrogène libre (69).

La réaction inverse, changement d'acétone en alcool propylique (ou en propylène)

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2$$

dégagerait 17 calories.

IV. *Acides.* — Passons en revue les principales réactions applicables à la formation des acides organiques.

1° *Oxydation des alcools.* — Acide acétique avec l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + O^4 + C^4H^4O^4 + H^2O^2$$

chaleur dégagée = 111.

Acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$ avec l'alcool amylique : 131.

Acide formique, $C^2H^2O^4$ avec l'alcool méthylique : 74; ce dernier chiffre est plus faible que tous les autres, en raison de l'anomalie que j'ai signalée relativement à cet acide.

On voit que la chaleur dégagée par l'union de quatre équivalents d'oxygène avec les alcools ordinaires et amylique est à peine moindre que la chaleur dégagée par l'union de la même quantité d'oxygène avec l'hydrogène libre (138).

Les nombres cités représentent le travail nécessaire pour changer un acide en alcool par voie de réduction.

La chaleur dégagée dans la formation des acides résulte ici de deux effets successifs : combustion d'hydrogène (aldéhyde), addition d'oxygène (acide). Ces deux effets dégageraient à peu près la même quantité de chaleur, s'il était prouvé que la formation de l'aldéhyde éthylique répond au nombre 52, trouvé plus haut pour l'acétone.

Les mêmes nombres peuvent également être rapportés à l'oxydation des carbures éthyléniques :

$$C^4H^4 + O^2 = 65? \qquad C^4H^4 + O^4 = 124$$

ou bien celle des carbures forméniques :

$$C^4H^6 + O^6 = C^4H^4O^4 + H^2O^2 = +155.$$

O^6 fixé sur C^4H^6 dégagerait le triple de O^2 fixé sur $C^4H^6O^2$.

Une oxydation plus profonde des alcools engendre les acides à huit équivalents d'oxygène. Acide oxalique :

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$$

Chaleur dégagée = 264; 264 : 5 = 53, qui répond à O^2. C'est sensiblement le même nombre que tout à l'heure.

On peut rapporter l'oxydation au carbure forménique,

$$C^4H^6 + O^{12} = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2 = 305 \qquad 305 : 2 = 152.$$

On voit que les deux phases successives et symétriques qui donnent naissance à l'acide acétique et à l'acide oxalique, au moyen du carbure forménique, dégagent à peu près la même quantité de chaleur.

2° *Fixation de l'oxyde de carbone sur les alcools* (1). — Acide acétique :

$$C^2O^2 + C^2H^4O^2 = C^4H^4O^4.$$

Chaleur dégagée = 29.

Acide propionique, $C^2O^2 + C^4H^6O^2 = C^6H^6O^4$. Chaleur + 37.

Acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$. Chaleur dégagée = 43.

Toutes quantités plus grandes que celles qui répondent à l'union de l'oxyde de carbone avec l'oxygène libre (25). — Si l'on rapportait les réactions à l'acide formique, au lieu de l'oxyde de carbone, il faudrait ajouter 37 calories à tous les chiffres précédents.

3° *Fixation de l'acide carbonique sur les carbures d'hydrogène* (2). — Acide acétique : $C^2O^4 + C^2H^4 = C^4H^4O^4$. Chaleur nulle.

En réalité il doit se produire ici, dans la réaction atomique, une absorption de chaleur, puisque deux gaz se transforment en un composé liquide, ce qui est une cause de dégagement de chaleur. Mais je raisonne seulement sur l'*état actuel* des systèmes.

Ce résultat, conforme à mon observation relative à l'acide formique, paraît changer de sens pour les acides plus condensés.

Ac. valérique : $C^2O^4 + C^8H^{10} = C^{10}H^{10}O^4$, chaleur dégagée + 18.

---

(1) Voir mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 428. 1864.

(2) Même ouvrage, p. 452.



Réciproquement, la séparation de l'acide carbonique aux dépens de l'acide formique est accompagnée par un dégagement de chaleur, comme je l'ai démontré directement; aux dépens de l'acide acétique ce dégagement doit être nul; aux dépens de l'acide valérique, il y aurait absorption de chaleur. Le contraste qui existe entre ces circonstances pourrait expliquer pourquoi les homologues du formène ne s'obtiennent pas au moyen des acides homologues de l'acide acétique, en vertu d'un dédoublement aussi net que ce carbure aux dépens de l'acide acétique.

Une nouvelle fixation d'acide carbonique sur les acides à 4 équivalents d'oxygène donne naissance aux acides qui en renferment 8. Mais je ne connais qu'une seule mesure à cet égard: encore se rapporte-t-elle à l'acide oxalique, en tant que dérivé de l'acide formique, c'est-à-dire à un cas anormal

$$(C^2O^4 + C^2H^2O^4 = C^4H^2O^8),$$

réaction conforme à une observation de M. Peligot. Chaleur = 36. — Ce chiffre doit être plus faible pour les autres acides.

La décomposition de l'acide oxalique en acide carbonique, eau et oxyde de carbone, donne lieu à une légère absorption de chaleur (9 environ), laquelle se changerait peut-être en un dégagement, si l'on pouvait éliminer les effets dus à la formation des composés gazeux.

V. *Éthers.* —La combinaison des acides minéraux avec les alcools donne lieu à des effets calorifiques marqués et qu'il est facile d'observer avec l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. Mais il n'en est pas de même des acides organiques, les phénomènes sont ici peu prononcés. L'observation directe le prouve, et les chaleurs de combustion des éthers le confirment. En 1856, j'ai déjà appelé l'attention sur cette circonstance (1).

A ces différences dans la chaleur dégagée lors de la formation des éthers correspondent des différences analogues dans le travail nécessaire pour les décomposer. Aussi le dédoublement des éthers chlorhydrique, sulfurique, nitrique, etc., est-il souvent plus difficile à réaliser que celui des éthers orga-

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 341. 1856.

niques et donne-t-il lieu à des produits différents; tels que : éther simple et carbure au lieu d'alcool, éthylamine au lieu d'amide, etc.

C'est, sans doute, en raison de cette circonstance que l'équilibre d'éthérification est représenté sensiblement par les mêmes limites pour les divers alcools et acides organiques, tandis que ces limites sont fort différentes pour les acides minéraux, comme je l'ai observé.

De là, peut-être, le rôle jusqu'ici inexpliqué des acides minéraux pour favoriser l'éthérification des acides organiques; de là encore la production des éthers organiques, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, dans la réaction des chlorures acides sur l'alcool. Dans toutes ces circonstances, on voit se produire d'abord et de préférence l'éther dont la formation répond au moindre phénomène calorifique, c'est-à-dire au moindre changement dans l'état moléculaire des composés initiaux. Cependant, sous l'influence d'un contact prolongé le déplacement inverse peut être observé, l'équilibre finissant par être déterminé en faveur de l'acide qui donne lieu au dégagement de chaleur le plus considérable.

Si l'on cherche à préciser davantage la formation des éthers organiques, on trouve que les chaleurs de combustion *de tous les éthers* observés, à l'exception des éthers formiques, sont plus grandes que la somme des chaleurs relatives à l'alcool et à l'acide générateur : la différence s'élève souvent à $\frac{1}{25}$. Circonstance singulière qu'il me paraît difficile d'attribuer aux erreurs d'expérience (1) : elle tendrait à établir l'existence d'un travail négatif lors de la transformation du système alcool et acide, dans le système éther et eau, *pris sous sa forme actuelle*. Ce travail négatif aurait lieu comme pour l'acide formique, dans le cas d'une réaction directe, exécutée à la température ordinaire et avec le concours du temps. Doit-il être attribué à la combinaison atomique ou bien au changement d'arrangement physique? La seconde opinion me paraît plus vraisemblable (2).

---

(1) L'exception relative aux éthers formiques peut être regardée ici comme confirmant la règle. Je montrerai bientôt qu'elle est corrélative avec certaines anomalies de réactions analogues à celle des éthers chlorhydriques.

(2) Déja le simple mélange de l'alcool ordinaire, soit avec l'acide acé-

Il serait fort intéressant de posséder des données analogues relatives aux corps gras neutres, et à la glycérine. En effet, la chaleur de combustion de l'huile d'olive, comparée à celle des acides gras, conduit pour la glycérine à un chiffre si élevé et si peu probable, dans l'hypothèse d'un dégagement de chaleur, qu'il est permis d'admettre une absorption sensible de chaleur lors de la synthèse des corps gras neutres; résultat conforme à ce qui vient d'être dit relativement aux éthers. Mais je n'insiste pas.

Venons aux éthers formés par la réunion de deux molécules alcooliques; je citerai l'éther ordinaire et l'éther éthylamylique (1).

La chaleur de combustion de l'éther ordinaire

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^{10}O^2 + H^2O^2$$

égalerait 668, quantité qui serait très-voisine de celle de l'alcool générateur (660) d'après les nombres de MM. Favre et Silbermann. Mais Dulong indique un chiffre notablement plus fort et qui conduit au nombre (698); ce nombre s'accorde mieux avec les analogies des éthers composés. De même, l'éther éthylamylique produit 1161, et ses générateurs 1109.

La formation des éthers mixtes, aussi bien que celle des éthers à acides organiques, semblerait donc être accompagnée par une absorption de chaleur. Cette circonstance est conforme à la nécessité d'une double décomposition, produisant en vertu d'une réaction simultanée le travail nécessaire à la formation de ces éthers. Je renverrai sur ce point aux considérations relatives aux combinaisons formées avec travail négatif, et aux doubles décompositions, sujet que j'ai développé dans mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 401 et suivantes

---

tique, soit avec les autres alcools, donne lieu à une absorption de chaleur, d'après les expériences de M. Favre.

J'ai observé le même fait pour le mélange d'acide butyrique et d'alcool. Au contraire l'acide formique et l'alcool développent de la chaleur. Le mélange de l'eau avec les éthers formique, acétique, méthylformique dégage de la chaleur.

(1) Étudié sous le nom d'éther amylique, dans le travail de MM. Favre et Silbermann.

On remarquera que, dans la formation des éthers mixtes ou composés, la production de l'eau qui s'élimine n'est pas en général accompagnée par un dégagement de chaleur, comme il conviendrait si cette formation répondait à une oxydation ; loin de là, elle serait plutôt corrélative d'une absorption de chaleur.

VI. *Amides.* — Il n'existe de données que pour un seul amide carboné, le cyanogène, dérivé de l'acide oxalique

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 = C^4Az^2 + 4H^2O^2.$$

Chaleur de combustion du cyanogène = 270, chiffre très-supérieur à celui de l'oxalate d'ammoniaque (175 environ). Ainsi, dans la transformation de l'oxalate d'ammoniaque en cyanogène, non-seulement la production de l'eau ne donne pas lieu à un dégagement de chaleur, mais elle est accompagnée par une absorption considérable. Résultat analogue à celui que je viens de signaler dans la formation des éthers. Réciproquement, la fixation de l'eau sur les éthers et sur le cyanogène donnera lieu à un dégagement de chaleur.

Terminons par quelques remarques qui me paraissent dignes d'attention.

Le carbone du cyanogène, s'il était libre, produirait 188; quantité inférieure à 270 : le cyanogène est donc un corps résoluble en éléments avec dégagement de chaleur, comme le protoxyde d'azote et l'acide hypochloreux.

Je puis démontrer qu'il en est de même de l'acide cyanhydrique, en me fondant, d'une part, sur la chaleur de combustion de l'acide formique, et d'autre part, sur ce fait que l'acide chlorhydrique concentré transforme l'acide cyanhydrique en chlorhydrate d'ammoniaque et acide formique avec un dégagement de chaleur considérable.

La chaleur absorbée lors de la formation de l'acide cyanhydrique, dans son état actuel, par suite de la réunion du carbone, de l'azote et de l'hydrogène, est supérieure à 26 calories.

Cette propriété s'accorde avec l'aptitude bien connue à se décomposer spontanément que possède l'acide cyanhydrique.

La chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique doit dépasser 155 calories. Il faudrait connaître sa valeur exacte pour décider si la transformation du cyanogène et de l'hydrogène en

acide cyanhydrique dégage ou absorbe de la chaleur : dans tous les cas, la chaleur dégagée ne saurait dépasser 15 unités, quantité de l'ordre de celles qui répondent au changement des deux gaz en un système liquide.

Le dégagement de chaleur produit dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide cyanhydrique paraissant plus grand que celui qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le formiate d'ammoniaque, on pourrait en conclure que la transformation du formiate d'ammoniaque en acide cyanhydrique, de même que celle de l'oxalate d'ammoniaque en cyanogène, répond à une absorption de chaleur.

Un raisonnement semblable, appliqué à la réaction des acides ou des alcalis concentrés sur les divers amides, permettra de décider par expérience si la formation des amides au moyen des sels ammoniacaux absorbe en général de la chaleur, comme je suis porté à le croire.

Jusque-là il serait sans doute prématuré d'étendre ces résultats aux autres amides. Cependant je ne puis m'empêcher de signaler l'intérêt que ces phénomènes peuvent offrir dans l'organisation animale, où les corps azotés de l'ordre des amides constituent la plupart des tissus, où les corps gras sont si répandus, et où les réactions d'hydratation ne sont ni moins fréquentes, ni moins importantes que les réactions d'oxydation.

Recherches chimiques sur la germination.

Par M. Fleury, pharmacien aide-major, docteur ès-sciences (1).

Avant d'aborder l'étude des questions qu'il a essayé de résoudre, M. Fleury rappelle les travaux de Sénebier et Huber de Rollo, de Théodore de Saussure, de MM. Boussingault, Letellier, Persoz etc. L'auteur s'est proposé dans ce travail d'examiner quelques faits encore mal connus du phénomène de la germination; il a recherché particulièrement quel pouvait être le rôle de la matière grasse des graines oléagineuses dans la vie embryonnaire du végétal.

(1) Extrait de sa dissertation inaugurale pour le doctorat ès-sciences.

Pour doser les gaz produits pendant la germination M. Fleury a fait usage d'un appareil composé d'un tube en caoutchouc qui va puiser l'air au dehors du laboratoire et l'amène dans un flacon renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, d'un flacon contenant une solution de potasse caustique et d'un tube rempli de fragments de potasse caustique destinés l'un et l'autre, à absorber l'acide carbonique de l'air. Vient ensuite une cloche dont les bords, rodés sur un plan, sont lutés solidement sur la circonférence d'un plat verni intérieurement et extérieurement. L'intérieur de la cloche communique à l'aide d'un tube, avec un flacon qui doit fournir l'eau nécessaire à la germination. Un autre tube met la cloche en communication avec une petite éprouvette renfermant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré suivant l'indication de M. Péligot, et avec quatre tubes en U pleins de chlorure de calcium, dont le dernier plus petit est un tube témoin. Ces tubes sont suivis d'un condenseur de Liébig renfermant une solution de potasse caustique, et de deux tubes en U remplis le premier de fragments de potasse, et le second de chlorure de calcium. Vient ensuite un tube en fer qui peut être chauffé à l'aide d'une lampe à alcool de douze becs, suivi d'un tube à chlorure de calcium, de deux tubes à potasse et de deux nouveaux tubes à chlorure de calcium. Ces tubes communiquent avec un autre tube plein de potasse en morceaux; enfin vient l'aspirateur.

Voici comment on fait fonctionner cet appareil. On laisse tomber les graines dans le plat rempli de sable lavé à l'acide chlorhydrique et calciné, on les recouvre de sable; puis le flacon qui contient de l'eau étant mis en rapport avec la cloche, on fait écouler un peu d'eau de l'aspirateur; alors la pression extérieure projette dans cette cloche l'eau en jets divergents par une petite pomme d'arrosoir qui termine le tube. La communication est ensuite interrompue à l'aide d'une pince entre l'intérieur de la cloche et le flacon contenant de l'eau. Quand on veut renouveler l'air de la cloche on serre le caoutchouc placé entre cette cloche et le tube à acide sulfurique. On chauffe au rouge le tube de fer contenant de l'oxyde de cuivre, on ouvre le robinet de l'aspirateur et on desserre les pinces.

L'air contenu dans la cloche cède alors à l'acide sulfurique

l'ammoniaque qu'il peut contenir, l'acide carbonique est retenu par la potasse, la vapeur d'eau que le courant enlève à la dissolution de potasse est fixée par le chlorure de calcium. Les gaz hydrogénés et carbonés qui se brûlent sur l'oxyde de cuivre produisent de l'eau et de l'acide carbonique qui se déposent dans les tubes suivants. Le dernier tube contient la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui pourraient se dégager de l'aspirateur.

M. Fleury indique toutes les précautions qu'il a prises pour assurer l'exactitude des dosages. Il a soumis d'ailleurs cet appareil à une épreuve avant de commencer ses expériences. Cette épreuve a consisté à produire un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans un tube disposé au lieu et place de la cloche. Il résulte de ces essais préliminaires que la combustion de l'oxyde de carbone était à peu près irréprochable.

M. Fleury a fait germer 10^{gr},921 de semences de ricin et il a déterminé les quantités d'acide carbonique par combustion obtenues à partir du début de la germination. Il a reconnu dans cette première série de recherches que la quantité d'acide carbonique, va à peu près en croissant jusqu'au terme de l'opération; ainsi elle a été de 0,062 au bout de six jours, de 0,128 après dix-huit jours et de 0,451 après 35 jours.

Il résulte de ces expériences que la germination de certaines graines peut répandre dans l'atmosphère un principe hydrocarboné qui vient en augmenter encore la complexité.

Dans la seconde partie de son travail M. Fleury a étudié les changements que les graines oléagineuses éprouvent dans leur composition chimique pendant la germination. Il a opéré sur les graines de ricin, de colza, d'amandes douces et d'épurge.

Voici la marche qu'il a suivie dans l'ordre des analyses. Une certaine quantité de graines de ricin ont été enfermées dans un flacon bouché. On a déterminé sur un poids d'une douzaine de grammes l'eau renfermée dans les graines broyées par une dessiccation à 110 degrés suffisamment prolongée. 2 grammes de matières ont été mis dans un tube et réservés pour l'analyse élémentaire. Le reste a été introduit dans un appareil ingénieux, pour le dosage des matières grasses. Cet appareil est composé d'une éprouvette et d'un petit ballon communiquant entre eux

par un tube recourbé et munis l'un et l'autre d'un tube qu'on ouvre et qu'on ferme à volonté.

La matière est introduite dans l'éprouvette avec une certaine quantité de sulfure de carbone. En plongeant successivement les deux parties de l'appareil dans l'eau à 45 ou 50 degrés et dans l'eau froide le liquide passe de l'une dans l'autre. On répète ces opérations jusqu'à ce que la matière ait été épuisée complétement et l'on obtient ainsi une solution d'huile dans le ballon. Celui-ci est chauffé au bain-marie et lorsque tout le sulfure de carbone est distillé, on porte le ballon sur le plateau de la balance, et l'on obtient ainsi le poids de l'huile. Le dosage complet exige quatre ou cinq heures et l'on peut s'occuper d'autre chose pendant ce temps-là. En opérant avec le digesteur de M. Payen, comme l'auteur a essayé de le faire au début de ses recherches, il a vu la solution de l'huile dans l'éther s'écouler à travers la substance qu'il traitait avec une lenteur telle qu'il eût fallu deux jours pour faire un dosage. M. Fleury n'a trouvé que des quantités insignifiantes de substance soluble dans l'eau entraînée par l'huile.

Après avoir épuisé les semences de toute leur huile, on traitait le résidu à l'ébullition par l'eau acidulée par l'acide tartrique, dans le but de rendre insoluble la matière albuminoïde. Le liquide filtré était soumis ensuite à une légère ébullition avec l'acide chlorhydrique pour transformer en glucose la dextrine ou la gomme qu'il pouvait contenir. Cette dernière transformation est en effet, admise par tous les chimistes. La liqueur était ensuite amenée à un volume convenable, et l'on déterminait le nombre de centimètres cubes nécessaire pour décolorer 20 centimètres cubes d'une solution de tartrate de cuivre et de potasse préalablement titrée.

La matière qui restait après le traitement par l'eau était détachée du filtre, desséchée au bain-marie et traitée par une solution de potasse d'une concentration moyenne, et soumise à l'ébullition pendant un temps fort court. Après de nombreux lavages le résidu était mis en contact avec de l'acide chlorhydrique étendu (il contenait 6 grammes d'acide pour 300 centimètres cubes d'eau), qui, d'après les expériences de M. Poggiale n'attaque nullement la cellulose par une courte ébullition.

Après des lavages suffisamment prolongés on séchait et l'on pesait la matière.

M. Fleury a dosé également les matières minérales. Il a déterminé la proportion d'azote contenue dans les graines par la combustion de 1 gramme de graine en présence de la chaux sodée et en saturant l'ammoniaque par l'acide sulfurique titré. Il a employé le chromate de plomb pour l'analyse élémentaire.

Les résultats de l'analyse permettent d'énoncer comme il suit la composition des semences de ricin.

Eau.	6,18
Matières minérales.	3,10
— albuminoïdes.	20,20
Sucre et corps analogues, (pas d'amidon).	2,21
Matières grasses et résineuses.	46,60
Cellulose.	17,99
Substances indéterminées	3,72
	100,00.

Cette analyse diffère beaucoup de celle qui a été donnée par Geiger, ce qui n'a rien d'étonnant si l'on considère qu'elle date du commencement de ce siècle, et qu'alors les méthodes analytiques n'étaient pas très-exactes.

L'analyse ultime a donné :

Eau.	6,1800	
Matières minérales.	3,1000	
Azote.	3,2330	
Carbone.	57,4120	93,82
Hydrogène.	8,2716	
Oxygène.	21,8034	
	100,00	

On a déposé dans deux grandes bassines, contenant du sable un peu grossier, huit lots de graines pesant chacun de 6 à 7 grammes ; le sable a été maintenu constamment humide pendant toute la germination. De cinq en cinq jours on prenait un de ces lots pour l'examiner. On retranchait du poids de la matière mise en expérience le poids des graines qui n'avaient point germé. Mais ce poids n'a pu être évalué qu'approximativement en multipliant le nombre des graines par le poids d'une graine n'ayant point séjourné dans le sable humide. Le tableau sui-

vant fait connaître les différentes quantités de principes que fournissent 100 parties de graines pesées avant la germination.

ÉPOQUES à partir du début.		MATIÈRES grasses.	SUCRE et analogues.	CELLULOSE.	MATIÈRES. albuminoïdes.
Début.	1	46,60	2,21	17,99	20,20
6 jours.	2	45,90	—	—	—
11 —	3	41,63	—	—	—
16 —	4	33,15	9,95	—	—
21 —	5	7,90	18,47	—	—
26 —	6	10,3	17,72	—	—
31 —	7	10,28	26,90	29,99	20,31

Dans ce tableau les trois dernières analyses ont porté sur des graines qui étaient à peu près dans le même état de germination; la température s'était abaissée subitement vers la fin, alors que le n° 5 était plus avancé que les autres. La proportion de matière grasse y est à son minimum, sans que la quantité de sucre soit à son maximum.

Le dosage de l'azote et l'analyse élémentaire des graines germées, ont fourni les résultats suivants :

Matières minérales.	3,10
Azote.	3,25
Carbone.	40,52
Hydrogène.	5,7356
Oxygène.	40,0144
	92,62

On a supposé que la graine n'a rien perdu des matières minérales qu'elle contenait auparavant.

La perte de matière sèche a été de 1, 20 pour 93, 82, soit 1, 466 pour 100. Elle a porté principalement sur le carbone et il y a eu gain d'oxygène. On peut admettre que la proportion d'azote est restée invariable.

L'analyse du colza a donné les résultats suivants:

Analyse immédiate.

Eau	8,081
Matières minérales	2,918
Matières albuminoïdes	19,078
Sucre et corps analogues (pas d'amidon)	7,232
Matières grasses et résineuses	46,001
Cellulose	8,258
Substances indéterminées	7,721
	100,00

Analyse élémentaire.

Eau	8,081	
Matières minérales	2,918	
Carbone	59,803	91,92
Hydrogène	8,895	
Oxygène	17,137	
Azote	3,166	

L'analyse des graines après la germination, a montré que la destruction de la matière n'a jamais atteint même la moitié de celle qui existe dans 100 parties de graines. L'augmentation de sucre n'a pas été en conséquence très-considérable. Dans une expérience il y a eu même une diminution, ce qui permet de supposer que le sucre s'est transformé partiellement en cellulose.

L'analyse élémentaire a fait voir que la perte de matière organique, a été de 2, 648 pour 91, 919, soit 2, 881 pour 100. Il y a eu gain d'oxygène et l'azote n'a pas sensiblement varié.

La composition des amandes douces peut être représentée par

Eau	6,488
Matières minérales	3,058
Sucre et corps analogues (pas d'amidon)	6,290
Matières albuminoïdes	23,240
Cellulose	4,687
Matières grasses	54,090
Substances indéterminées	2,147
	100,00

Après la germination la perte de matière organique a été de 1,222 pour 100.

Dans les expériences que M. Fleury a faites sur les semences d'épurge (euphorbia lathyris), la perte de matière a été pendant la germination de 3, 398 pour 100.

On voit d'après les expériences de l'auteur, que la matière grasse accumulée dans les graines, ne fournit pas seulement des aliments à la combustion respiratoire du végétal pendant la germination, mais elle lui procure de nouveaux matériaux dont il a besoin pour s'accroître.

Le premier produit de la transformation paraît être le sucre ou la dextrine; ceux-ci s'organisent ensuite en cellulose, en perdant les éléments d'un ou de deux équivalents d'eau. Quelquefois le passage à ce dernier état est si rapide, qu'on peut difficilement saisir la transformation précédente, comme dans le colza.

L'action de l'oxygène de l'air ne se borne pas à brûler le carbone et l'hydrogène qui se trouvent en excès dans les corps gras et résineux pour les amener à la composition des hydrates de carbone, tels que le sucre et la cellulose. L'expérience a montré que l'influence oxydante va plus loin; elle fixe l'oxygène sur la matière grasse. Aussi trouvons-nous qu'un certain poids de graines acquiert toujours de l'oxygène pendant la germination. Cette absorption imprime un caractère tout particulier à cette transformation végétale étudiée dans les graines oléagineuses. Théodore de Saussure avait déjà constaté ce fait à l'aide d'analyses eudiométriques qui pouvaient encore laisser quelques doutes dans l'esprit. De son côté. M. Boussingault a obtenu de tout autres résultats en opérant sur des semences dépourvues d'huile. Ainsi pour 100 parties de trèfle et de froment, la perte a été dans les expériences de M. Boussingault, de 6, 819 pour le trèfle, et de 3, 034 pour le froment. Les graines amylacées perdent donc beaucoup plus de leur poids que les graines oléagineuses; c'est que la combustion du carbone doit être accompagnée de la disparition des éléments de l'eau, pour que les principes immédiats conservent la composition des hydrates de carbone ordinaires.

Si l'on compare l'organisme végétal à l'organisme animal, en tant que brûlant du carbone et de l'hydrogène dans des conditions à peu près semblables, les expériences de M. Letellier sur

des tourterelles soumises à l'inanition, peuvent fournir les éléments de cette comparaison; mais il faut admettre qu'elle ne doit porter que sur les graines à germination rapide comme le colza; ou même le ricin placé dans de très-bonnes conditions. Or, on calcule que 100 parties en poids d'animal, perdent par jour 1, 488 de graisse. 100 parties de colza perdent en sept jours 17, 66 de matière grasse, soit 2, 52 par jour. Une expérience faite sur le ricin a montré que 100 grammes perdent par jour 4, 29 de matière grasse.

Il résulte bien évidemment des rapprochements qui précèdent, que la disparition des matières grasses est plus rapide dans la graine que dans l'animal, quoique celui-ci ait une température bien plus élevée.

Quant à l'acide carbonique, produit par heure pendant la germination, on trouve qu'il est inférieur en quantité à celui qui se dégage dans la respiration des oiseaux et des petits mammifères, mais qu'il devient supérieur lorsque le poids de ces mammifères se rapproche d'un kilogramme.

P.

Sur le lait de la chamelle à deux bosses;

Par M. Chatin.

Le lait que m'a confié M. Rufz de Lavison, directeur du Jardin d'acclimatation, est d'un intérêt spécial par sa composition. Sa richesse en principes nutritifs et la nature particulière de son élément butyreux se révèlent tout d'abord par ses signes physiques.

D'une saveur agréable et sans odeur appréciable, le lait de la chamelle frappe les yeux par sa *blancheur parfaite;* même en couche très-mince, il *couvre* bien le verre sur la paroi duquel on l'épand. A cet égard on pourrait dire qu'il est au lait de vache ce qu'est la peinture à la fine céruse à celle au blanc de zinc. La raison de ce fait est d'ailleurs fournie par l'observation microscopique, de laquelle il ressort que les globules gras du lait de chamelle sont beaucoup plus nombreux et au moins de moitié plus *petits* que ceux du lait de vache. Et ce qui

achève de prouver que la blancheur parfaite, l'opacité très-grande du lait de chamelle tiennent au petit volume des globules (ces globules n'ont que de $\frac{1}{100}$ de millimètre à $\frac{1,5}{100}$ de diamètre ; ceux du lait de vache présentent au contraire de $\frac{3}{100}$ à $\frac{5}{100}$ de millimètres, parfois plus) plutôt qu'à la proportion de la matière grasse, c'est que ce lait, dans lequel j'ai trouvé $\frac{36}{1000}$ de beurre, n'est pas sensiblement plus gras que la plupart des laits de vaches.

La densité du lait de chamelle soumis à mon examen était considérable (1,042 au lieu de 1,030 à 1,034 que donne le lait de vache), et, circonstance à noter, cette densité considérable m'a paru se rattacher essentiellement à la richesse du lait en lactine ou sucre de lait. La proportion de ce dernier était, en effet, de $\frac{58}{1000}$, tandis qu'elle est, en moyenne, de $\frac{50}{1000}$ dans le lait de vache.

Enfin, les matières protéiques (caséum et albumine) entraient ensemble pour $\frac{40}{1000}$ dans le poids total du lait de chamelle, qui, sous ce rapport, était encore un peu plus riche que le lait de vache.

En somme, le lait de chamelle se présente comme très-riche en éléments nutritifs, matières azotées, beurre, lactine surtout. On peut, en outre, conjecturer de l'état extrême de division de la matière grasse, que celle-ci est d'une digestibilité plus facile, d'une absorption plus rapide.

De l'acide valérique et des valérates de quinine et de zinc.

Par M. F. Ceresoli, pharmacien à Paris.

L'acide valérique est tantôt le produit de la nature, tantôt le produit de l'art. Lorsqu'il est le produit de l'art, il résulte ou de l'action de l'acide chromique ou du bichromate de potasse sur l'alcool amylique, ou de l'action prolongée de l'acide azo-

tique sur quelques corps gras, ou de l'action simultanée de la chaleur et de l'acide sulfurique et du chromate de potasse sur certains corps, ou enfin de la réaction complexe d'une espèce de fermentation.

L'acide valérique, lorsqu'il est obtenu par la distillation de la racine de valériane, et c'est alors qu'il est le produit de la nature, est pur; mais lorsqu'il est obtenu par d'autres procédés, il contient toujours de l'acide butyrique. Si l'alcool amylique qu'on emploie pour obtenir l'acide valérique contient de l'hydrate de tétrile, celui-ci se change en butyrate de potasse lorsqu'on emploie l'hydrate de potasse comme corps oxydant. Le résultat de la métamorphose des parties sucrées et amylacées de plusieurs substances sont l'acide valérique et l'acide butyrique, soit que ces deux acides se produisent tous les deux dans le même temps, soit que l'un présente une modification de l'autre.

Et je suis porté à croire à cette modification, lorsque je sais que le valérate de potasse soumis à l'action de la pile électrique se change en butylène.

M. Gerhardt est d'avis que l'acide valérique n'existe pas dans la racine de valériane, mais qu'il est le résultat de l'action oxydante de l'air sur le valérol.

M. Pierlot, au contraire, dit que l'acide valérique préexiste dans la racine de valériane.

Dans le but de savoir à laquelle de ces deux opinions il fallait s'arrêter, voici le procédé que j'ai suivi, et je laisse aux chimistes à prononcer si ce procédé a été bien choisi.

La racine de valériane à peine retirée de la terre a été lavée à l'eau distillée pour en séparer la terre adhérente. Elle a été pilée dans un mortier de marbre et ensuite soumise à la presse. Le liquide tombait dans une solution de carbonate de soude.

Une odeur très-prononcée d'acide valérique, pendant qu'on pilait la racine, me faisait croire à l'existence de cet acide. Une légère effervescenee se manifestait dans le flacon où tombait le suc. La racine étant épuisée, la totalité du liquide a été filtrée.

La liqueur, décolorée par le charbon animal et concentrée, a été soumise à la distillation avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur. Cet acide a décomposé le valérate, et l'acide valérique a été entraîné par la vapeur d'eau.

L'acide valérique obtenu par la distillation de la racine de valériane est le seul qu'on devrait employer pour obtenir les valérates à l'usage thérapeutique, car l'acide valérique obtenu par d'autres moyens fournit des sels qui contiennent toujours des butyrates.

Pour obtenir des valérates à l'usage thérapeutique, deux procédés ont été proposés, le premier par voie directe, l'autre par double décomposition. Voici les raisons qui m'ont engagé à m'éloigner du procédé par voie directe pour la préparation des valérates de quinine et de zinc, quoiqu'il soit le plus communément employé.

D'abord ce procédé est très-long, et ensuite on est obligé de laisser la solution alcoolique de quinine à une température de + 50°, ce qui entraîne une perte considérable d'alcool. Nous avons donc perte de temps et d'une partie des matières employées. En outre, la quinine pure qu'on obtient ordinairement par la décomposition du sulfate basique de quinine par l'ammoniaque affecte quelquefois la forme résinoïde, ce qui donne à la solution alcoolique une teinte verte que conservent les cristaux de valérate obtenu. On est obligé par conséquent de redissoudre plusieurs fois ces cristaux afin de les avoir incolores.

La préparation de valérate de quinine par voie directe présente un autre inconvénient que voici : les dernières portions d'acide valérique éprouvent une grande difficulté à se combiner à la quinine dissoute dans l'alcool, soit parce qu'elles sont trop étendues, soit parce que quelques portions de quinine se trouvent emprisonnées dans les cristaux de valérate qui s'est formé.

Le procédé par double décomposition proposé par quelques chimistes, quoique plus expéditif, laisse encore des lacunes. On a proposé d'employer les valérates de chaux ou de baryte pour décomposer le sulfate de quinine ou le sulfate de zinc, mais le sulfate de baryte et le sulfate de chaux étant insolubles, on est obligé d'employer l'alcool pour dissoudre le valérate de quinine ou le valérate de zinc et de perdre presque tout l'alcool pour faire cristalliser ces sels.

Pour obvier à tous ces inconvénients, voici le procédé que je propose pour préparer ces deux sels :

Valérate de quinine.

Acide valérique monohydraté.	100 gr.
Eau distillée.	200 —

On mélange l'acide à l'eau.

On fait une solution concentrée de carbonate de soude qu'on ajoute à l'acide valérique jusqu'à obtenir une légère réaction alcaline. On filtre.

D'un autre côté, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on dissout 200 grammes de sulfate de quinine basique, et l'on élève la température jusqu'à + 48°. La solution du sulfate de quinine étant achevée, on y verse la solution du valérate de soude. On agite quelques instants et l'on retire du feu. Après vingt-quatre heures, on décante et on lave les cristaux de valérate de quinine avec l'eau distillée à la température de + 36°. On continue le lavage jusqu'à ce que les eaux ne donnent plus les réactions de la soude. Il ne faut pas employer l'eau bouillante, parce que celle-ci décompose le valérate de quinine.

Valérate de zinc.

Oxyde de zinc pur.	100 gr.
Acide sulfurique à + 66°.	100 —

On délaye l'oxyde de zinc dans 5 parties d'eau distillée, et l'on ajoute peu à peu l'acide sulfurique; la réaction est très-vive, la température s'élève beaucoup et finit par laisser le sulfate de zinc cristallisé, qu'on redissout dans 400 parties d'eau distillée.

D'autre part, on prend :

Acide valérique monohydraté. .	350 gr.

On le mélange avec le double de son poids d'eau distillée, et l'on ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il donne des signes d'alcalinité aux réactifs.

Dans la solution de sulfate de zinc chauffée à + 36°, on verse le valérate de soude, on agite quelques instants et l'on retire du feu.

Après vingt-quatre heures on décante, on lave les cristaux,

et en évaporant les eaux mères on obtient des nouveaux cristaux qu'on réunit aux premiers, et on les lave à l'eau chaude jusqu'à la solution complète du sulfate de soude.

Note sur du valérianate de quinine mélangé d'atropine.

Par M. A. Commaille, pharmacien aide-major (1).

Le premier accident causé par ce valérianate de quinine a été observé par M. le docteur Gros, professeur suppléant à l'École de médecine d'Alger, qui l'avait prescrit sous forme pilulaire, associé à une très-petite quantité d'extrait de jusquiame. Le second accident s'est produit chez une cliente de M. le docteur Vincent, médecin-major de première classe à l'hôpital militaire du Dey; le sel de quinine, cette fois, avait été donné tout simplement en paquets, sans addition d'aucun genre.

Les symptômes observés par ces deux honorables praticiens reproduisaient exactement ceux que détermine la belladone ou l'atropine, et M. le docteur Vincent, en me priant d'examiner un paquet du valérianate adultéré, m'indiquait nettement que j'y trouverais de l'atropine.

Voici comment j'ai opéré :

Le valérianate de quinine a été dissous dans de l'eau acidulée par l'acide tartrique; j'ai ajouté peu à peu à cette solution du bicarbonate de soude pulvérisé; quand il ne s'est plus produit d'effervescence, j'ai agité le liquide aqueux avec de l'éther purifié, qui a été ensuite enlevé par décantation, et son évaporation spontanée a laissé un résidu amorphe.

Jusque-là j'ai suivi pas à pas le procédé général de M. Stas pour la recherche des alcaloïdes.

---

(1) M. Commaille, pharmacien aide-major à l'hôpital du Dey à Alger, nous adresse la note suivante sur le procédé dont il s'est servi pour séparer l'atropine de la quinine et constater la présence de ces deux alcaloïdes en opérant sur une très-faible proportion de matière.

Une circonstance toute fortuite et encore inexpliquée ayant donné lieu au mélange d'une certaine quantité d'atropine avec du valérianate de quinine, l'emploi de ce sel a déterminé chez deux malades des symptômes d'empoisonnement; de là les recherches de notre honorable confrère.

Mais dans le cas actuel, il me fallait séparer deux alcalis organiques. Pour y arriver, je me suis basé : 1° sur la différence de solubilité dans l'eau de la quinine et de l'atropine ; 2° sur la séparation des substances cristallisant dans des systèmes différents, ou bien dont l'une est amorphe, tandis que l'autre est cristallisable.

Le résidu provenant de l'évaporation de l'éther a été dissous dans l'alcool très-concentré; puis, quand la solution a été complète, j'y ai versé goutte à goutte de l'eau distillée; il s'y est produit un abondant précipité de quinine. J'ai laissé le liquide se concentrer spontanément, et lorsqu'il a été réduit à une très-grosse goutte, je l'ai fait tomber sur un verre de montre qui a été placé sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Il est resté deux produits distincts : un vernis résinoïde, entièrement formé par la petite quantité de quinine en dissolution dans la goutte aqueuse, et deux amas isolés constitués par des aiguilles très-blanches, nacrées, qui devaient être de l'atropine.

Un des amas a été dissous à l'aide d'une flèche de papier à filtrer humecté, que M. le docteur Vincent a porté immédiatement sur la conjonctive d'une personne. Bientôt il y a eu une dilatation énorme de la pupille, qui a persisté pendant plus de vingt-quatre heures.

J'ai dissous l'autre paquet de cristaux aiguillés dans une très-petite quantité d'eau; l'eau iodée y a déterminé un précipité rouge brique, donné comme caractéristique de l'atropine.

Ces résultats ont été obtenus avec $0^{gr},5$ de valérianate de quinine impure.

Sur le sucre de palmier.

Par M. De Vry.

Quand j'ai fait en 1857 mon voyage de la Hollande à Java, j'ai séjourné un mois à Ceylan, et j'y ai pris connaissance du *borassus flabelliformis*, appelé vulgairement palmier de Palmyre par les Anglais établis à Ceylan, et entre les produits de l'industrie indigène, j'ai surtout remarqué le sucre vendu par les

naturels du pays sous le nom de *jaggery*. Le grand nombre des arbres dont je viens de parler m'a amené, dans une conversation avec des personnes qui ont des intérêts à Ceylan, à exprimer l'idée qu'il serait possible de faire de ces arbres une culture régulière pour en extraire une grande quantité de sucre. Mais comme mon séjour à Ceylan n'était que temporaire, et comme de plus je n'avais ni instruments ni appareils pour faire les recherches nécessaires, je ne me suis occupé de cette question que lorsque, ayant pénétré dans l'intérieur de Java, mon attention fut éveillée sur la grande quantité de sucre que les Javanais qui habitent le *Preanger Regentschappen* retirent du palmier d'Aren (*arenga saccharifera*). M. le professeur Reinwardt avait affirmé que ce sucre était simplement du glucose, mais j'ai reconnu que, quoique les indigènes l'extraient par un procédé grossier et tout à fait primitif, il contient cependant une grande proportion de sucre de canne. Voici ce procédé : « Aussitôt que le palmier commence à fleurir, on coupe une partie de la tige qui porte la fleur ; alors il sort de l'entaille ainsi faite un jus qui contient du sucre et que l'on recueille dans des tubes faits de cannes de bambou, préalablement exposés à la fumée pour empêcher la fermentation du jus, qui, sans cette précaution, se produirait trop rapidement sous la double influence de la chaleur du climat et de la présence d'une matière azotée. Le jus ainsi obtenu est immédiatement versé dans des bassines creuses de fer, chauffé au feu et épaissi par l'évaporation, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide se solidifie quand on l'expose au froid en la faisant tomber sur une surface refroidie ; arrivé au degré voulu de concentration, révélé par cette épreuve, on verse tout le contenu de la chaudière dans des formes ou grands lozanges prismatiques. On obtient ainsi annuellement plusieurs milliers de livres de sucre. J'ai recueilli une portion du jus dans une bouteille de verre propre, et j'ai reconnu que le jus non altéré ne contient pas du tout de glucose, mais il contient un principe azoté qui, avec la chaleur du climat, ne tarde pas à convertir en glucose une partie du sucre de canne. Pour prouver, sans employer aucun moyen artificiel, que le jus du palmier d'Aren contient du sucre de canne pur, j'ai recueilli une partie du jus qui exsudait de l'arbre, en le faisant couler

directement dans l'alcool; le principe azoté dont j'ai parlé est éliminé sur-le-champ par la coagulation. Un mélange ainsi obtenu de parties égales de jus et d'alcool a été, après filtration, évaporé au bain-marie jusqu'à consistance de sirop. J'ai apporté avec moi ce sirop en revenant de Java chez moi, et pendant le voyage le sirop s'est solidifié, en présentant de beaux cristaux bien définis de sucre de canne, qui ont été reconnus comme tels immédiatement par tous les connaisseurs. Au congrès de Giessen, j'ai parlé de la préparation du sucre de palmier comme le seul mode rationnel d'obtenir le sucre à l'avenir, en m'appuyant sur les raisons suivantes : le sucre, *par lui-même*, n'étant composé comme il l'est à l'état de pureté que de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, n'enlève rien au sol; mais les plantes que l'on cultive aujourd'hui pour en retirer le sucre, savoir : la *beta vulgaris* et la *canna indica*, ont besoin pour se développer d'une grande proportion des substances du sol où elles croissent; d'où il suit que leur culture appauvrit le sol. Mais ce n'est pas là le moindre mal; ce qui est pire, c'est que l'espace occupé maintenant par les betteraves en Europe, et par les cannes à sucre entre les tropiques, pourrait et devrait servir à la culture du froment ou des fourrages en Europe, à la culture du riz sous les tropiques; et c'est mon opinion que, en raison de l'accroissement constant de la population en Europe et en Asie, le temps n'est pas éloigné où il sera absolument nécessaire de consacrer à la culture du blé et du riz l'espace de terrain occupé aujourd'hui par la betterave et la canne à sucre, pour répondre aux besoins croissants de ces articles de consommation. Tandis que la canne à sucre et la betterave exigent un sol propre aux céréales, le palmier d'Aren prospère sur des terrains tout à fait impropres à cette culture, tellement impropres, qu'on essayerait vainement d'y faire croître le riz ou les céréales; le palmier d'Aren abandonne les vallées profondes de Java, s'éloignant dans quelques parties de l'île des bords de la mer pour s'avancer vers l'intérieur, où l'on trouve ce palmier disposé en groupes, et il est très-possible de faire de riches plantations de ce bel arbre. Il y a un inconvénient, mais qui n'est pas bien sérieux : c'est que l'arbre doit avoir onze ou douze ans pour être propre à fournir du sucre. Mais lors qu'il en fournit, l'opération

peut être faite pendant plusieurs années, et la préparation du sucre devient une industrie continue, et non interrompue comme elle l'est aujourd'hui. D'après mon calcul, un champ de 30 ares planté de ces arbres produirait annuellement 24,000 kilogrammes de sucre avec un sol tout à fait impropre à toute autre espèce de culture.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches chimiques sur la betterave;

Par M. B. Corenwinder.

Quoique la betterave ait acquis une importance considérable à cause du développement immense qu'elle a imprimé à l'industrie nationale et à l'agriculture, on a fait peu de recherches sur sa constitution chimique. On n'ignore pas que celle-ci varie en raison des circonstances, mais on ne possède pas d'éléments suffisants pour apprécier les limites de ces variations. On n'a que des indices vagues sur les modifications que la nature du sol, les engrais, impriment à la composition chimique des éléments minéraux que cette racine renferme; je crois même qu'il n'existe dans la science qu'une seule analyse des cendres de la betterave, laquelle a été faite par MM. Boussingault et Payen.

Ayant été conduit, par les intérêts de mon industrie, à me livrer depuis plusieurs années à des recherches sur ce sujet, je pense qu'il peut être utile de faire connaître quelques-unes de mes analyses, celles au moins qui présentent les caractères les plus significatifs.

	ANALYSES DES BETTERAVES.				ANALYSES DES CENDRES DE CES BETTERAVES.							OBSERVATIONS.
	Eau.	Sucre.	Alumine, cellulose, etc.	Matières minérales.	Carbonate de potasse.	Carbonate de soude.	Sulfate de potasse.	Chlorure de potassium.	Chlorure de sodium.	Phosphate de soude et pertes.	Matières insolubles.	
1. Betteraves sans engrais récoltées à Quesnoy-sur-Deule.	85,55	10,09	3,644	0,716	33,362	20,499	4,963	10,864	»	4,249	26,066	La matière insoluble se compose de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie, carbonate de chaux, silice, fer, etc.
2. Betteraves fumées avec de l'engrais flamand à Quesnoy-sur-Deule . . .	85,30	9,73	4,167	0,803	27,832	22,745	5,160	15,522	»	4,614	24,127	
3. Betteraves fumées avec des tourteaux à Quesnoy-sur-Deule	85,65	9,53	4,091	0,729	25,818	26,268	6,923	11,309	»	4,543	25,339	
4. Betteraves fumées avec du guano à Quesnoy-sur-Deule.	86,00	8,80	4,532	0,668	31,941	19,756	6,017	8,108	»	4,551	19,427	
5. Collets de betteraves n° 3	86,76	6,60	5,773	0,867	6,126	30,632	10,813	9,069	»	1,920	41,440	
6. Betteraves des marais de Saint-Omer fumées avec du limon	88,74	6,82	3,418	0,972	»	34,456	4,767	33,877	7,492	4,172	15,236	
7. Betteraves des relais de mer de Dunkerque non fumées.	87,26	7,15	4,512	1,028	7,714	39,644	3,760	30,971	»	3,843	14,068	
8. Betteraves de Lille fumées avec beaucoup d'engrais flamand	89,70	5,22	4,209	0,871	18,399	30,277	4,468	20,807	»	3,313	22,736	
9. Betteraves de Nevers, fumées avec du fumier et de l'engrais liquide.	84,72	11,00	3,510	0,770	54,428	4,031	4,084	14,471	»	0,747	22,239	
10. Betteraves de l'Aisne fumées avec du fumier et de l'engrais liquide . . .	78,50	13,75	6,450	1,360	44,090	5,562	6,037	18,145	»	0,585	24,672	

Ces analyses sont intéressantes à plusieurs titres :

1° Pour la physiologie végétale : elles montrent dans quelles limites peuvent varier les éléments d'une même plante, car ces variations ne sont pas spéciales à la betterave, elles se présentent pour les autres racines et même pour les fruits des pays tempérés et ceux des régions tropicales.

2° Pour le fabricant de sucre : il ne doit pas ignorer combien la proportion de sucre est différente d'une betterave à une autre. J'ai eu l'occasion d'en examiner qui ne contenaient que 2 à 3 pour 100 de sucre ; au contraire il m'est arrivé, notamment en Allemagne, d'en trouver qui avaient une richesse saccharine de 15 à 18 pour 100.

On voit par ces exemples combien il importe, avant de construire une usine dans une localité, de se préoccuper de la richesse en matière sucrée que la betterave peut y acquérir.

3° Pour le raffineur de potasse et le fabricant de salpêtre : il leur est utile de connaître les localités où les salins de betteraves sont riches en sels de potasse. C'est pourquoi j'ai représenté les matières salines dans l'état où elles se séparent par la cristallisation.

Les personnes qui n'ont pas eu l'occasion d'analyser des salins de betteraves seront étonnées de voir l'énorme différence qui existe entre les cendres de diverses localités, au point de vue du carbonate de potasse qu'on peut en extraire. On ne manquera pas d'observer que lorsque le carbonate de potasse est en abondance, le carbonate de soude diminue. Aussi les manufacturiers qui exploitent les salins de betteraves savent-ils qu'il importe, dans leur évaluation, de ne pas se contenter du titre alcalimétrique des potasses brutes du commerce, mais qu'il faut en faire une analyse complète pour connaître leur teneur en sels de potasse.

Je développe dans mon mémoire les considérations qu'on peut tirer de mes analyses au point de vue de l'agriculture.

Sur l'électricité développée dans les eaux sulfureuses de Bagnères-de-Luchon.

Par M. E. Lambron.

Par suite d'expériences nombreuses auxquelles je me suis livré, depuis huit mois, pour rechercher s'il se développait de l'électricité dans les eaux minérales de Luchon, je crois être arrivé à des résultats intéressants qui ouvrent une voie nouvelle à l'étude de ces eaux.

Il pourrait y avoir intérêt pour la science à démontrer qu'un courant électrique se produit toutes les fois que les eaux minérales sont mises en rapport soit avec le sol, soit avec un autre liquide, c'est-à-dire toutes les fois qu'on forme avec elles, ainsi qu'on l'a exclusivement fait jusqu'ici, un véritable *couple composé*. Mais ce qui importait le plus était de savoir s'il se développe de l'électricité dans le sein même de ces eaux, indépendamment de tout contact avec un milieu quelconque, autrement dit, dans les conditions mêmes où elles sont employées. C'est le but que je me suis proposé, et voici les résultats auxquels j'ai été conduit :

1° De l'eau sulfureuse, reçue dans un vase en verre ou dans une baignoire, présente un excès d'électricité *positive* dans ses couches supérieures soumises à des transformations chimiques incessantes sous l'influence de l'air et de l'acide carbonique qu'il contient, et dans ses couches profondes, moins altérées, un excès d'électricité *négative*. On s'en assure en plaçant une lame de platine non polarisée et bien isolée au fond du vase, et une seconde lame semblable et d'égale surface dans les couches superficielles, puis en fermant le circuit après avoir placé au milieu un galvanomètre. La déviation de l'aiguille indique qu'un *courant électrique* circule dans ce circuit extérieur des couches superficielles vers les couches profondes.

2° La *durée* de ce courant paraît éphémère, parce que les lames se polarisent assez vite; mais on constate sa persistance pendant même plusieurs jours, tant que les eaux n'ont pas perdu entièrement leur principe sulfureux, si l'on a soin de dépolariser les lames ou d'en prendre de nouvelles à chaque essai expérimental.

3° L'*intensité* du courant n'est pas en corrélation rigoureuse avec le degré de température des eaux des différentes sources, mais il est en rapport direct avec leur richesse sulfureuse.

4° La *décroissance* de l'intensité du courant ne présente pas une marche semblable dans toutes les eaux; elle n'est pas proportionnelle à leur richesse sulfureuse et au temps écoulé, mais au plus ou au moins de rapidité avec laquelle les eaux s'altèrent sous l'influence de l'action de l'air.

5° Lorsqu'une personne est dans un bain, les parties plongées dans les couches profondes se chargent d'électricité *négative*, et les parties baignées par les couches superficielles, ainsi que les parties complétement émergées, d'électricité *positive*. On le constate avec des lames de platine disposées comme ci-dessus, et appliquées réciproquement sur les différents points du corps.

Les eaux sulfureuses forment donc à elles seules un *couple simple*, par suite de la superposition de couches liquides qui s'altèrent inégalement. Lorsque le corps est plongé dans le bain, il ferme le circuit interpolaire à la manière des lames métalliques des appareils simples employés par Bucholz ainsi que par M. Becquerel. Un bain, dans ces conditions, forme par conséquent un véritable appareil électro-chimique simple.

6° Lorsqu'on applique les eaux sulfureuses en douche, la partie du corps frappée est *négative*, et les autres parties sont *positives*. Si l'on donne à la fois deux douches de température différente, la partie qui reçoit la plus chaude est *négative* et l'autre *positive*.

7° Les eaux sulfureuses *transportées* donnent des résultats à peu près semblables. Leurs effets électriques offrent également une assez longue durée, en rapport du reste avec le temps nécessaire à leur complète désulfuration; seulement, les courants ont beaucoup moins d'intensité. Ces eaux présentent en outre cette particularité, que la plus grande intensité du courant ne se montre pas aussitôt qu'elles sont versées dans un vase et exposées à l'air, mais quelques instants après, lorsque les décompositions et recompositions chimiques opérées sous l'influence de l'air sont en pleine activité. Avec les eaux observées à la source, au contraire, la plus grande intensité du courant a

lieu aussitôt leur arrivée à l'air, comme si, à cet état naissant leurs éléments minéraux étaient plus aptes aux transformations chimiques.

8° Il y a lieu de croire que les courants électro-chimiques des eaux sulfureuses ne sont pas sans avoir une certaine action sur l'économie humaine ; c'est ce qu'il faudra démontrer, actuellement que leur existence est bien constatée.

Machine électrique à plateau en soufre,

Par M. Richer.

On sait que M. Ch. Sainte-Claire Deville a trouvé que si l'on fond du soufre à plusieurs reprises et qu'on le refroidisse brusquement, il se change en soufre rouge. J'ai de plus remarqué qu'en coulant du soufre qui a ainsi cristallisé plusieurs fois dans des circonstances particulières de refroidissement, il prend une sorte de trempe, et que cet état moléculaire semble permanent. J'ai pu obtenir des plaques ou des disques en soufre de 2 à 3 centimètres d'épaisseur et de plus de 1 mètre de diamètre. Ces disques offrent une certaine ténacité et sont un peu plus fragiles que le verre; mais n'étant pas hygroscopiques et pouvant être obtenus à très-bas prix, ils peuvent être employés avantageusement dans la construction des machines électriques à frottement. Plusieurs de ces machines sont construites depuis plus d'un an et fonctionnent très-régulièrement.

Une de ces machines est mise sous les yeux de l'Académie par M. Becquerel, ainsi qu'un disque isolé qui se prête mieux à l'examen.

Sur une combinaison nouvelle d'eau et de carbonate de chaux.

Par M. J. Pelouze.

J'ai appelé, il y a trente ans, l'attention des chimistes sur certaines réactions qui, bien que s'accomplissant dans les limites inférieures de l'échelle thermométrique au contact de matières de nature et de proportions semblables, donnent lieu cependant à la formation de substances très-différentes.

Ainsi, à — 15 degrés le bioxyde d'azote s'unit à un sulfite alcalin pour produire un nitrosulfate, tandis qu'à 0 degré ce gaz est complétement détruit et qu'au lieu d'un sel nouveau on obtient un sulfate neutre et du protoxyde d'azote.

Je concluais de ce fait remarquable et peut-être sans analogue à cette époque, qu'on parviendrait à obtenir à de très-basses températures des combinaisons nouvelles, qui, bien que peu stables, n'en offriraient pas moins une composition et des propriétés définies.

Les expériences dont j'ai l'honneur d'entretenir l'Académie confirment ces prévisions.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau de chaux refroidie à 0 degré ou à + 1 ou 2 degrés, le précipité qui se forme, d'abord léger et floconneux, se change bientôt en une poudre lourde et cristalline à facettes brillantes.

Ce précipité, lavé à l'eau glacée, séché sur du papier buvard à une température aussi basse que celle à laquelle il a pris naissance, contient une quantité d'eau constante qui s'élève à 52 pour 100 du poids du sel hydraté ; elle correspond exactement à 6 équivalents pour 1 équivalent de carbonate de chaux.

La combinaison dont il s'agit a donc pour formule

$$CaO, CO^2 + 6 HO;$$

elle est remarquable par la facilité avec laquelle la chaleur la décompose. Ainsi, si on l'expose à 30 degrés, elle se change rapidement en une pâte demi-fluide, qui n'est plus qu'un mélange de carbonate de chaux et d'eau, semblable à celle qu'on obtiendrait en délayant de la craie dans ce liquide.

A 20 degrés une décomposition semblable se manifeste ; mais moins rapidement, comme on devait s'y attendre. A une température plus basse encore et au contact prolongé de l'air, le sel s'effleurit peu à peu, et finit par perdre son eau de cristallisation.

L'union de l'eau avec le carbonate de chaux peut-elle s'effectuer par d'autres moyens, en décomposant, par exemple, une dissolution calcaire par un carbonate soluble, avec l'intervention, comme dans l'expérience précédente, d'une température

convenablement abaissée ? L'expérience répond affirmativement. En versant dans une dissolution de chlorure de calcium à 0 degré, une dissolution également à 0 degré de carbonate de soude, on obtient un précipité qui affecte peu à peu l'aspect cristallin et qui contient aussi, après avoir été desséché à une basse température, 52 pour 100 d'eau ; il est identique avec le sel obtenu par l'action de l'acide carbonique sur une dissolution de chaux refroidie.

J'avais fait connaître en 1831 la composition et le mode de préparation d'un autre carbonate de chaux hydraté signalé par Daniel, chimiste anglais, et par notre honorable confrère, M. Becquerel.

Ce sel, qui contient 47 pour 100 d'eau, s'obtient d'une manière facile en exposant à l'air, à une température de 7 à 8 degrés, une dissolution de chaux dans l'eau sucrée ; comme il ne se produit que très-lentement, je le préparais en abandonnant la dissolution de sucrate calcaire dans une cave où l'on rencontre une température peu élevée et à peu près constante. Au bout de quelques semaines j'obtenais un dépôt plus ou moins abondant de carbonate de chaux cristallisé en rhomboèdres très-aigus, d'une grosseur quelquefois considérable, contenant, comme je l'ai dit, 5 équivalents d'eau.

Il était important de savoir lequel des deux sels dont il s'agit prendrait naissance dans une solution de sucrate de chaux, dont on abaisserait la température de manière à la rendre égale à celle où l'eau de chaux forme avec l'acide carbonique l'hydrate à 6 équivalents d'eau.

Pour obvier aux difficultés provenant de l'action trop lente de l'acide carbonique de l'air, et surtout à la difficulté de maintenir longtemps à une température de 1 ou 2 degrés la dissolution de sucrate de chaux, j'y ai fait passer un courant d'acide carbonique dont elle absorbe une grande quantité.

Cette dissolution se trouble rapidement, et au bout de quelques heures, quelquefois après quelques minutes, le précipité devient cristallin, et l'on peut le laver facilement à l'eau glacée.

Les cristaux convenablement desséchés contiennent encore 52 pour 100 d'eau. Ainsi, à une température voisine de celle de la

glace fondante, on peut obtenir, par les trois procédés que je viens d'indiquer, un hydrate de carbonate de chaux à 6 équivalents d'eau.

A 30 degrés et au-dessus, le carbonate de chaux est toujours anhydre. Entre les limites de 0 et de 30 degrés, par exemple à 10, à 12, à 20 degrés, il se forme des précipités dans lesquels on trouve encore depuis 10 jusqu'à 27 pour 100 d'eau.

Ces quantités d'eau varient non-seulement avec la température, mais encore avec la durée de l'expérience; elles deviennent nulles ou extrêmement faibles, si celle-ci est très-prolongée.

Il est difficile de constater si ces divers précipités constituent des hydrates nouveaux, ou s'ils sont formés par un mélange de sels à 5 et 6 équivalents d'eau et de carbonate de chaux anhydre; la chose mérite un nouvel examen.

Nous sommes habitués à voir des sels solubles cristallisés avec des proportions d'eau différentes et qui diminuent, en général, à mesure que la température à laquelle ils se sont formés devient plus grande; mais on comprend que des sels insolubles, comme le carbonate de chaux, se refusent à des combinaisons avec l'eau, ou montrent pour elle des affinités bien autrement difficiles à mettre en jeu. Sous ce point de vue, le mode de formation des composés d'eau et de carbonate de chaux présente un intérêt tout particulier.

De la dialyse et de son application à la recherche des substances toxiques. De l'emploi de l'iodure de mercure et de potassium pour la recherche des alcalis organiques.

Par M. O. Reveil.

Ce travail se résume en partie dans les conclusions suivantes :

1° La dialyse, c'est-à-dire la séparation des substances cristalloïdes d'avec les colloïdes au moyen d'une membrane ou de vases poreux, peut être appliquée, dans quelques cas, avec avantage à la recherche des poisons, et à leur séparation d'avec les matières organiques.

2° La présence des matières grasses est un obstacle à la séparation, mais cet obstacle n'est pas absolu; il est d'autant plus grand que leur proportion est plus considérable et qu'elles sont plus divisées (émulsionnées).

3° La séparation des colloïdes des cristalloïdes est d'autant plus rapide qu'il existe une plus grande différence de température entre les deux liquides, celui du dialyseur et celui du récipient, quoique l'équilibre ne tarde pas à s'établir.

4° La présence des substances albumineuses est un obstacle bien plus puissant lorsqu'il s'agit de poisons qui peuvent contracter avec elles des combinaisons insolubles, tels sont les sels de cuivre, de mercure, de fer, de plomb, d'étain, etc. Il faut dans ce cas, et lorsque la dialyse aura donné des résultats négatifs, porter le liquide à l'ébullition en présence d'un acide (nitrique, chlorhydrique), séparer le coagulum, le diviser, le faire bouillir avec de l'eau acidulée par le même acide, recueillir les liquides, les réunir et les soumettre au dialyseur.

5° La présence des substances albumineuses n'est pas aussi nuisible avec les substances non capables de se combiner avec elles: tels sont les alcalis organiques, les acides arsénieux et arsénique, les arsénites, les arséniates et les cyanures alcalins, etc. Toutefois la dialyse s'effectue mieux, et plus rapidement, lorsqu'on opère la séparation préalable par l'eau acidulée et l'ébullition; il faut dans tous les cas agir sur les résidus coagulés.

6° Quelles que soient les précautions prises dans les opérations, la séparation des matières toxiques cristalloïdes n'est jamais assez absolue pour qu'on puisse agir directement sur le produit dialysé au moyen des réactifs ordinaires.

7° La séparation des alcalis organiques tenus en dissolution dans les liquides d'origine animale (lait, urine, sang, bouillon, bile, etc.) se fait lentement et d'une manière spéciale pour chacun d'eux. Le passage se continue quelquefois cinq à dix jours; on hâte cette séparation en changeant l'eau du vase inférieur et la membrane du septum toutes les vingt-quatre heures.

8° La présence des alcalis organiques peut être constatée dans le liquide dialysé au moyen de l'iodure double de mercure et de potassium; et lorsqu'on agit sur un liquide incolore, on peut

opérer directement sur le précipité pour caractériser l'alcaloïde qui le constitue.

9° Certains alcalis organiques, tels que l'atropine, l'aconitine, la daturine, la solanine, la vératrine, et parmi les corps neutres la digitaline, ne sont pas suffisamment caractérisés chimiquement; et pour pouvoir affirmer leur présence dans des matières suspectes et en justice, il faut absolument avoir recours à l'expérimentation physiologique.

10° La même expérimentation sera indispensable, dans tous les cas où les alcaloïdes mieux caractérisés, comme la morphine, la strychnine, la brucine, etc., auraient été isolés impurs et mélangés avec les matières étrangères qui en modifient ou en masquent les réactions.

Nouveau mode de dosage des sulfures.

Par M. Verstraet.

Nous avons l'honneur de présenter à l'Académie un nouveau mode de dosage des sulfures par l'azotate de cuivre ammoniacal.

Le dosage des sulfures alcalins est important à connaître dans une foule d'opérations industrielles et commerciales; cette connaissance n'est pas moins nécessaire au consommateur qu'au fabricant.

Ainsi, dans l'achat des potasses brutes indigènes résultant de la calcination des vinasses de betteraves, il est nécessaire que le raffineur ait à sa disposition un moyen rapide de dosage des sulfures, afin de s'assurer que ce produit, qu'il achète d'après sa richesse alcaline mesurée par l'alcalimètre, est bien du carbonate et non du sulfure potassique. Le salpêtrier est dans le même cas.

Dans la fabrication du carbonate de soude par le procédé de Leblanc, la connaissance exacte de la quantité des sulfures contenus dans les différentes opérations est indispensable à chaque instant, pour bien diriger le travail; car la qualité et la blancheur des sels dépendent presque toujours de la quantité plus ou moins considérable des sulfures contenus dans la soude brute, ou qui se sont développés pendant la lixiviation, sous l'influence de la température et du temps plus ou moins prolongé pendant

lequel la soude est restée en contact avec le dissolvant. La connaissance exacte des sulfures est donc ici d'une nécessité absolue.

Mais une des conditions indispensables pour que le dosage du sulfure puisse se faire avantageusement dans les fabriques, c'est que le procédé soit simple, facile et rapide, et surtout à la portée des surveillants, toutes les usines n'ayant pas à leur disposition des chimistes expérimentés.

Plusieurs systèmes ont été déjà proposés; un des plus rapides est celui de M. Lestelle, qui dose les sulfures à l'aide du nitrate d'argent ammoniacal et en présence d'une quantité d'$Az H^3$ assez grande pour retenir en dissolution tous les sels d'argent autres que le sulfure. Ce procédé, quoique rapide, a cependant encore de légers inconvénients : c'est que d'abord il est assez difficile, dans le commerce, de se procurer de l'argent fin, et qu'il n'y a pas dans toutes les usines de chimiste capable d'en préparer; en second lieu, ce sont les filtrations successives, nécessaires à la fin de l'opération pour juger exactement des dernières traces de sulfure. Il est impossible que dans des mains inexpérimentées on n'éprouve pas quelques pertes pendant ces diverses filtrations.

Nous avons cherché à éviter tous ces inconvénients afin de mettre le procédé à la portée de tous les surveillants et de tous les contre-maîtres, et nous espérons avoir atteint le but que nous nous étions proposé.

Pour la préparation de la liqueur normale nous avons remplacé l'argent par le cuivre. La quantité de cuivre nécessaire au dosage du sulfure variera évidemment suivant la nature du sulfure que l'on voudra doser. Mais nous supposerons qu'il s'agit du dosage du sulfure de sodium.

Ainsi que M. Pelouze l'a démontré dans son mémoire sur le mode de dosage si simple et si exact du cuivre par une dissolution de sulfure de sodium, le sulfure de cuivre qui se produit par la double décomposition qui s'opère quand on fait réagir une dissolution de sulfure de sodium sur une autre dissolution d'azotate de cuivre ammoniacal, aux températures comprises entre 50 et 90 degrés, n'est pas le sulfure $Cu S$, correspondant au monosulfure de sodium $Na S$, mais bien un oxysulfure $CuO, 5 CuS$. Pour obtenir un dosage exact, il sera donc nécessaire d'opérer

toujours entre les températures de 50 à 85 degrés; on obtiendra facilement ce résultat, même pendant l'ébullition des liqueurs, en ayant soin de remplacer de temps en temps l'ammoniaque qui s'est dégagée. Si la liqueur est toujours ammoniacale, la température ne dépassera pas le terme de 75 degrés. Il sera facile de s'en assurer en plongeant une ou deux fois le thermomètre dans le liquide.

Avant de préparer la liqueur normale il faut avoir soin de s'assurer de la pureté des matières qui doivent entrer dans sa composition. La liqueur normale se prépare en dissolvant 9gr.737 de cuivre dans environ 40 grammes d'acide nitrique. La dissolution débarrassée par l'ébullition de l'acide hyponitrique, est mêlée avec 180 à 200 grammes d'ammoniaque et l'on y ajoute de l'eau de manière à obtenir exactement un litre de liqueur.

Le cuivre doit être exempt de métaux étrangers; il doit se dissoudre complétement dans l'acide azotique, ne donner aucun précipité avec l'ammoniaque, et comme l'indique encore M. Pelouze, le précipité d'oxysulfure $CuO, 5 CuS$, qui se forme quand on fait réagir à chaud une dissolution d'azotate de cuivre sur une dissolution de sulfure de sodium, doit être sans action sur une petite quantité de nitrate de cuivre ammoniacal; s'il décolorait la liqueur, ce serait un indice de la présence dans le cuivre de métaux étrangers.

Essai d'une matière contenant du sulfure de sodium. — La quantité de matière à prendre pour faire l'essai doit nécessairement varier suivant la quantité elle-même de sulfure que cette matière contient, et l'on doit autant que possible, pour obtenir une détermination rigoureuse, la ramener à une quantité telle, que sous un volume donné de dissolution elle ne contienne pas au delà de 0gr,10 à 0gr,20 de sulfure.

Supposons qu'il s'agit de la détermination du sulfure dans une soude brute : on prend pour l'essai 10 grammes de soude que l'on pulvérise grossièrement et que l'on traite par 250 centimètres cubes d'eau, on laisse en digestion pendant une heure environ en agitant de temps à autre, pour activer et favoriser la dissolution des matières solubles. On filtre pour séparer le résidu insoluble, et l'on prend pour l'essai 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée représentant 2 grammes de soude brute.

On introduit ces 50 centimètres cubes de dissolution dans un petit ballon rond d'une capacité de 150 centimètres cubes environ, et l'on ajoute 25 à 30 grammes d'ammoniaque pure. On chauffe le ballon sur une lampe à alcool jusqu'à l'ébullition qui, à l'ammoniaque, se manifeste entre 50 et 60 degrés. On verse alors dans la dissolution bouillante, et à l'aide d'une burette graduée divisée en dixièmes de centimètre cube, la dissolution normale d'azotate de cuivre ammoniacal. On agite et l'on fait bouillir de temps en temps pour faciliter le rassemblement du dépôt d'oxysulfure de cuivre. Vers la fin de l'opération, on ne verse plus la liqueur normale que goutte à goutte et en chauffant après chaque addition. On aperçoit alors de légers nuages, d'abord noirs, puis jaunâtres, qui s'élèvent du fond du ballon pour se répandre dans la masse du liquide. Plus on approche du terme de l'opération, plus ces petits nuages sont légers et moins colorés, par suite de la moindre quantité de sulfure de cuivre qu'ils renferment. Aussitôt que ces petits nuages ont complétement disparu, la dissolution, sous l'influence d'une goutte de liqueur normale de cuivre, prend une légère teinte bleue qui est l'indice de la fin de l'opération. Il n'y a plus qu'à lire alors sur la burette le nombre de divisions de liqueur normale employée, pour connaître exactement la quantité de sulfure contenu dans la soude brute. Supposons qu'il ait fallu 6^{cc},5 ; comme chaque centimètre cube représente 0^{gr},01 de monosulfure pur et sec, les 6^{cc},5, ou les 50 centimètres cubes de dissolution de soude représentant 2 grammes de matières, renfermeront 0^{gr},065 de sulfure, équivalant à 3,25 pour 100. Jamais les bonnes soudes ne renferment au delà de 0,2 à 0,4 de sulfure.

On s'aperçoit facilement que l'essai touche à sa fin, car la dissolution, qui après l'addition des premières portions de la liqueur normale avait pris une coloration vert sale et qui restait trouble par suite de la suspension dans le liquide du précipité d'oxysulfure de cuivre, s'éclaircit aussitôt; le sulfure se dépose plus facilement et se rassemble au fond du ballon en légers flocons noirs.

Avec un peu d'habitude on arrive facilement à saisir et à doser des quantités de sulfure excessivement minimes, soit à 0^{gr},001 près. Un essai dure environ huit à dix minutes.

Pour simplifier encore le procédé et le rendre plus rapide, nous avons préparé une liqueur normale de sulfure de sodium, de manière qu'un litre de cette seconde liqueur sature exactement un litre de liqueur normale de cuivre. De cette façon, si, dans un essai quelconque de sulfure de sodium, on a outre-passé le terme de la précipitation en ajoutant trop de liqueur de cuivre, il est toujours facile de revenir à la détermination exacte et de corriger l'essai, sans être obligé de la recommencer en entier.

Dosage du sulfure de potassium. — Le dosage du sulfure de potassium se fait de la même manière que le dosage du sulfure de sodium. Mais au lieu d'employer pour la préparation de la liqueur normale de cuivre $9^{gr},737$ de cuivre pur, on n'en emploiera que $6^{gr},880$.

Nouvelle méthode pour déterminer la pesanteur spécifique des corps solides.

Par J. Persoz.

J'ignore si la méthode dont la description fait l'objet de cette note, et qui a pour but d'établir la densité des corps solides, quels qu'ils soient, a déjà été pratiquée : toujours est-il qu'il n'en est point fait mention dans les ouvrages classiques que j'ai consultés à cette occasion.

Comme cette méthode, à laquelle je ne suis pas arrivé d'ailleurs tout d'abord, m'a rendu de grands services en me permettant de résoudre des questions assez délicates sur la constitution moléculaire des corps, et qu'appliquée à propos elle peut faire entrer la chimie dans une voie expérimentale nouvelle, je viens aujourd'hui garantir, s'il y a lieu, mes droits de priorité, en indiquant sommairement le principe sur lequel est fondée cette méthode, assez analogue à celle dite *du flacon*.

Un poids connu P d'un corps dont on veut trouver la densité est introduit dans un vase rempli *d'air* et de capacité connue V. Le volume du corps serait donné par celui de l'air qu'il a déplacé, mais cette évaluation directe offrirait de grandes difficultés; on détermine donc le volume de l'air restant dans

le vase après l'introduction du corps. A cet effet on déplace cet air par l'eau, ou tout autre liquide convenablement choisi, suivant les cas, et on le fait arriver dans une cloche graduée pour le mesurer exactement. Le volume trouvé v, retranché de la capacité V du vase, donnera précisément le volume du corps, et la densité sera

$$D = \frac{P}{V - v}.$$

Sur une propriété du soufre ;

Par MM. Moutier.

L'un de nous a déjà fait voir que le soufre chauffé avec $\frac{1}{400}$ d'iode devient, par le refroidissement, mou, plastique et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone. Nous venons de reconnaître que plusieurs substances organiques, la naphtaline, la paraffine, la créosote, le camphre, l'essence de térébenthine, modifient le soufre de la même manière que l'iode. Le soufre a été chauffé avec un poids de ces différentes substances variant de $\frac{1}{400}$ à $\frac{1}{600}$ et coulé en couche mince sur une plaque de porcelaine ou de verre. On obtient après le refroidissement une pâte noire molle, plastique, ductile, qui passe très-lentement à l'état ordinaire du soufre dur et cassant. Des traces de camphre opèrent facilement cette modification du soufre. Si faible que soit la proportion de camphre employée, le soufre en retient beaucoup moins encore ; une partie du camphre se vaporise pendant l'expérience. Ce soufre traité par le sulfure de carbone, laisse un résidu insoluble dont le poids peut s'élever aux deux tiers du poids du soufre, et abandonne des octaèdres d'une couleur rouge foncé.

L'huile et la cire fournissent au contraire un soufre mou entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

La température à laquelle il faut porter le soufre pour obtenir ces modifications varie avec la nature de ces substances que l'on y ajoute : le camphre produit cette modification du soufre à une température de 230 degrés. Cette température a été mesurée en plaçant le ballon dans un bain d'huile ; la naphtaline, l'es-

sence de térébenthine ne produisent cette modification qu'à une température beaucoup plus élevée, que nous n'avons pas pu mesurer.

Nous avons pensé que le carbone de la matière organique jouait le rôle principal dans cette modification du soufre, et nous avons examiné l'action du noir de fumée du charbon de sucre et du charbon de bois sur le soufre en chauffant 1 partie de charbon avec 1,000 parties de soufre. Le résultat est le même que dans les expériences précédentes : mollesse et plasticité, insolubilité partielle dans le sulfure de carbone. Le carbone disséminé dans la masse du soufre lui communique une couleur bleu-noirâtre ou entièrement noire : si la quantité de carbone est un peu considérable, le refroidissement du soufre est très-lent.

Le carbone modifie les propriétés du soufre à une température de 270 degrés. En chauffant à cette température dans le même bain d'huile le soufre seul et le soufre additionné de carbone, on observe une différence très-sensible : le soufre seul est à l'état visqueux, tandis que le soufre contenant du carbone acquiert une grande fluidité. Lorsqu'on chauffe à diverses reprises le soufre ainsi modifié par le carbone, en le laissant chaque fois refroidir, les qualités physiques particulières à cette modification du soufre deviennent beaucoup plus sensibles.

Le carbone, les matières organiques riches en carbone, l'iode et les corps de la même famille qui se disséminent avec la plus grande facilité dans le soufre fondu, à la suite de la trempe, abandonnent-ils lentement de la chaleur au soufre, et ce dernier corps acquiert-il ainsi des propriétés physiques particulières qui persistent pendant un temps assez long?

D'après cette manière de voir, on pourrait comparer cette action à celle du carbone à l'égard du fer dans les fontes et les aciers, voir dans ces modifications du soufre des fontes ou des aciers du soufre, et dans le carbone, l'iode et les corps analogues, les matières aciérantes du soufre.

Titrage des savons par la méthode volumétrique;

Par M. Pons, pharmacien aide-major.

On trouve rarement dans le commerce les savons dans un état de pureté satisfaisante; les fabricants leur font absorber le plus d'eau possible, afin d'en augmenter le poids; de plus, ils y introduisent souvent, dans le même but, des matières inertes, telles que argile, sable, craie, etc. De ces additions frauduleuses, la plus coupable certainement est celle qui consiste à mêler les savons avec des matières terreuses; non-seulement ces matières remplacent une quantité de savon égale à leur poids, mais encore elles usent les tissus par une action mécanique.

L'analyse des savons telle qu'on la fait aujourd'hui est assez longue; M. Pons a pensé qu'il serait utile d'avoir, pour les grandes industries et pour les établissements publics où l'on emploie de grandes quantités de savon, un procédé d'analyse ou plutôt de titrage, sinon très-exact, du moins rapide, simple, peu coûteux, analogue à l'alcalimétrie, la chlorométrie, etc. L'emploi de la méthode hydrotimétrique renversée permettrait de déterminer immédiatement et avec une approximation suffisante la valeur réelle des savons rapportée à un type.

On prend ordinairement comme type le savon marbré de Marseille; il présente une composition à peu près constante et ne peut contenir qu'une quantité d'eau fixe d'environ 30 p. 100. Au delà de cette limite, la pâte n'étant plus assez ferme, la marbrure se déposerait et le savon n'offrirait plus l'aspect qu'il présente habituellement. Ce savon a la composition suivante :

Soude.	6
Acides gras.	64
Eau.	30
	100

D'après le calcul, 1 gramme de ce savon est exactement neutralisé par 0^{gr},1074 de chlorure de calcium ou par 0,2532 d'azotate de baryte. Ainsi une liqueur formée de 1,074 de chlorure de calcium et de 1000^{cc} d'eau distillée sera exactement

neutralisée, à volume égal, par une deuxième liqueur formée de 10 grammes de savon marbré de 100^cc d'alcool à 85°, et d'une quantité suffisante d'eau pour avoir 1000^cc de liquide. Aussitôt qu'on ajoutera la plus petite quantité de liqueur savonneuse en excès, on obtiendra par l'agitation une mousse persistante, comme dans l'analyse hydrotimétrique.

Voici le procédé proposé par M. Pons. On introduit dans un flacon bouché, de 60 à 80^cc, 10^cc de solution titrée de chlorure de calcium, et l'on y ajoute environ 20^cc d'eau distillée. D'autre part on pèse 10 grammes du savon à analyser, enlevés par copeaux et de manière à représenter aussi exactement que possible la composition moyenne de l'échantillon, on les dissout dans 100^cc d'alcool à 85°. Les matières terreuses ou insolubles sont éliminées dans cette première partie de l'opération; on les sépare par décantation ou par filtration, en ayant soin de laver le dépôt avec un peu d'alcool qu'on ajoute à la liqueur; puis on étend d'eau distillée de manière à obtenir 1000^cc de liquide. On remplit de ce liquide une burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètre cube, en ayant soin de dépasser la limite du zéro d'un dixième de centimètre cube; ce volume représente l'excès de liqueur nécessaire pour produire la mousse persistante après la précipitation complète du sel calcaire. On verse ensuite le liquide goutte à goutte avec la burette dans le flacon analyseur. Lorsque par l'agitation on a obtenu une mousse persistante, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes et de dixièmes de centimètre cube employés; on divise enfin 10^cc par ce nombre. On obtient ainsi la proportion réelle de savon rapportée à l'échantillon type. Si le chiffre lu est 10^cc, l'échantillon essayé est aussi riche que le type adopté; s'il est de 20^cc, sa richesse n'est que de $\frac{10}{20}$, ou de 50 pour 100 du savon type.

M. Pons a titré par cette méthode cinq espèces de savon, et voici les résultats qu'il a obtenus :

	cc.
Savon noir	13,1
— blanc ordinaire	8,6
— de toilette	9,5
— amygdalin	7,7
— de Marseille ordinaire	9,7

Ces savons avaient été soumis préalablement à une température de 110° pendant quarante heures.

En rapportant ces indications au savon type représenté par 100, on trouve :

Savon noir	75
— blanc ordinaire	116
— de toilette	105
— amygdalin	130
— de Marseille ordinaire	103

(*Mémoires de médecine et de pharmacie militaires.*)

P.

Moyen de distinguer les substances organiques par leurs propriétés optiques.

Par M. G. G. Stokes.

(*Leçon faite à Royal Institution.*)

Parmi le grand nombre de substances que les chimistes ont réussi à isoler ou à préparer, et qui n'ont pas encore été bien étudiées, il arrive souvent qu'on se demande si deux substances obtenues par des moyens différents sont ou ne sont pas identiques. Dans ce cas, les caractères optiques des corps seront une preuve de leur identité d'autant plus forte que ces caractères seront plus prononcés; ou bien ils établiront une différence entre des substances qu'autrement on aurait eu tort de supposer identiques. Ces mêmes propriétés optiques peuvent encore nous permettre de reconnaître la présence d'une substance dans les mélanges où elle existe, et de déterminer ses réactions principales avant qu'on l'ait isolée, ou même lorsqu'il y aurait peu d'espoir de pouvoir l'isoler.

A proprement parler, les propriétés optiques d'un corps comprennent tous les rapports de ce corps avec la lumière; mais tous ces rapports ne peuvent pas nous servir pour l'objet que nous avons en vue. Ni le pouvoir de réfraction d'une substance, ni son pouvoir de dispersion, ne nous la ferait reconnaître dans un mélange qui la contiendrait. Les propriétés qui peuvent le

mieux nous servir sont, d'abord l'absorption, puis la fluorescence.

La couleur a été longtemps considérée comme un caractère distinctif des corps; par exemple, nous pouvons dire que la plupart des sels de cuivre sont bleus. Mais la couleur ne nous donne qu'une indication imparfaite de la propriété dont elle dépend; car la même teinte peut être formée d'une infinité de manières avec les rayons qui constituent la lumière blanche. Pour reconnaître quels sont les rayons qui constituent la couleur d'un corps, nous devons l'examiner à la lumière du spectre. En tenant devant un écran une solution d'un sel de cuivre et en la faisant passer du rouge au violet, on voit se projeter une ombre sur le rouge comme si le liquide était de l'encre, tandis qu'il se comporte comme de l'eau pour les rayons bleus. Le chromate de potasse produit un effet inverse : il est transparent pour le rouge et opaque pour le bleu. La transition de la transparence à l'opacité ne se fait pas brusquement, car l'obscurité n'est pas absolue; mais la lumière est si faible qu'elle échappe à nos sens. On peut étudier ainsi la manière dont se comporte une substance relativement à chaque espèce de rayons lumineux; pour cela il faut faire traverser le corps pour le faisceau entier qui forme le spectre, et le placer contre la fente par où passe la lumière.

A en juger par les deux exemples qui viennent d'être donnés, on pourrait croire que l'observation de la couleur est presque aussi instructive que l'analyse spectrale. Pour faire voir à quel point on se tromperait, on a examiné deux liquides de même couleur, du vin de Porto et une dissolution de sang. Le premier produisit simplement une absorption générale des rayons les plus réfrangibles, la seconde présenta deux raies obscures très-prononcées dans le jaune et le vert. Ces raies, signalées pour la première fois par Hoppe, sont éminemment caractéristiques du sang, et fournissent un bon exemple de la facilité que donne l'examen optique pour reconnaître une substance douée de caractères distinctifs de cette nature. En ajoutant à la dissolution de sang un sel de cuivre, avec du tartrate pour empêcher la précipitation, ensuite du carbonate de soude, on obtient un liquide dont la couleur diffère de celle du sang, mais qui fait

voir les raies caractéristiques du sang, tandis que le rouge est absorbé en grande partie, comme il l'aurait été par le sel de cuivre tout seul. D'un autre côté, si l'on ajoute de l'acide acétique à la dissolution de sang, la couleur est changée seulement en rouge brun sans qu'il se produise de précipité. Néanmoins, dans le spectre de ce liquide les raies du sang se sont complétement évanouies, et l'on voit paraître un autre groupe de bandes moins intenses, mais qui sont encore très-caractéristiques. Pour s'assurer si la matière colorante est décomposée, nous devrons examiner le spectre après avoir rendu le liquide alcalin par l'ammoniaque qui n'empêche pas les raies d'absorption du sang. En ajoutant de l'ammoniaque au mélange acide, on produit un précipité dense contenant la matière colorante qui peut être séparée par de l'acide acétique dont on s'est déjà servi, et de l'éther qui n'altère pas la matière colorante du sang. Cette solution donne le même spectre caractéristique que le sang auquel on a déjà ajouté de l'acide acétique; mais maintenant on obtient facilement la matière colorante dans la solution ammoniacale. Dans le spectre de cette solution, les fortes raies d'absorption du sang ne se montrent plus; elles sont remplacées par une seule raie un peu plus près du rouge, et comparativement vague. Cette différence de spectre décide la question, et prouve que l'hématine (cette matière colorante séparée par un acide, etc.) est un produit de décomposition, ainsi que Hoppe l'avait établi.

La matière colorante du sang contient, comme on sait, une grande quantité de fer, et l'on peut supposer que sa couleur est due à quelque sel de fer, puisque certains sels de peroxyde de fer, par exemple le sulfocyanure, ont une couleur rouge de sang. Mais on a trouvé de grands traits de ressemblance dans la manière dont les sels d'un même acide métallique absorbaient les rayons lumineux. Ainsi les sels de sesquioxyde d'uranium présentent un système remarquable de raies d'absorption dans la partie la plus réfrangible du spectre. Le nombre et la position des raies diffèrent un peu d'un sel à l'autre; mais il y a des traits de famille très-prononcés entre les différents sels. Les sels de sesquioxyde de fer ont aussi entre eux des traits de ressemblance dans le vague des raies d'absorption qui passent d'une

partie du spectre à l'autre sans présenter de transition rapide de la transparence à l'opacité. Il suit de là que l'apparition d'un système de raies d'absorption comme celles du sang s'opposerait à la supposition que sa couleur soit due à un sel de fer, lors même qu'il n'y aurait pas d'autre moyen de trancher la question. La réunion des faits que nous connaissons prouve que la matière colorante du sang est un composé complexe formé des cinq éléments : oxygène, hydrogène, carbone, azote et fer, qui, sous l'action des acides ou autrement, se résout en hématine et en globuline.

Pour montrer par un exemple comment on peut distinguer les corps à l'aide du prisme, M. Stokes projette à la lumière électrique les spectres de deux espèces de verre rouge qui doivent leur couleur, l'une à l'or, l'autre au sous-oxyde de cuivre. Tous les deux présentent une seule raie d'absorption près du jaune ou du vert, mais la raie du verre d'or est située très-sensiblement plus près de l'extrémité bleue du spectre que la raie du verre de cuivre.

Dans les expériences précédentes, on s'est servi d'une pile de Bunsen de cinquante éléments et d'un appareil compliqué qui coûtent cher et donnent beaucoup de peine. Mais ils ne sont nécessaires que pour projeter les spectres sur un écran, afin qu'ils puissent être vus de tout un auditoire. Pour les voir, on n'a besoin que de mettre le liquide à examiner dans un tube derrière une fente, et de le regarder à travers un petit prisme contre lequel on approche l'œil; on passe successivement en revue des solutions à des degrés différents de concentration. Chacun peut voir de cette manière les raies bien plus parfaitement que quand elles sont projetées sur un écran à l'aide de la lumière électrique.

Pour examiner les particularités qu'offre une substance dans sa manière d'absorber la lumière, il n'est pas essentiel que la substance soit dans une dissolution, et vue par transmission. Ainsi, par exemple, quand un spectre ordinaire est projeté sur une feuille de papier teinte de sang, on voit dans le jaune et le vert les mêmes raies que quand la lumière est transmise à travers une dissolution de sang, et que le spectre est projeté sur un écran blanc. Ceci prouve que la couleur d'un papier de cette

espèce provient réellement de l'absorption, quoique le papier soit vu à la lumière réfléchie. Dans le fait, le plus grand nombre des objets colorés, tels que les feuilles, les fleurs, les étoffes teintes, quoique vues ordinairement par réflexion, doivent leur couleur à l'absorption. A la vérité, la lumière qui nous les fait voir est réfléchie, mais ce n'est pas *par réflexion* que se fait le choix de certains rayons qui nous fait paraître les objets colorés. Prenons, par exemple, une étoffe rouge. Une petite portion de la lumière incidente est réfléchie à la surface extérieure des fibres, et cette portion, si elle pouvait être vue toute seule, ne paraîtrait pas colorée. La plus grande partie de la lumière pénètre dans les fibres, où elle commence immédiatement à éprouver une absorption par la matière colorante. En arrivant à la seconde surface de la fibre, une partie est réfléchie, une autre partie passe outre, pour être ensuite réfléchie ou absorbée par les fibres placées derrière, et le résultat final est une vive coloration.

La seconde propriété qui permet de reconnaître une substance dans une dissolution, c'est la fluorescence. Le phénomène de la fluorescence consiste en ce que certaines substances placées dans des rayons d'une certaine réfrangibilité émettent une lumière composée de rayons moins réfrangibles. Quand on expose à la lumière du spectre une substance fluorescente, en la faisant passer du rouge extrême au violet et au delà, on voit commencer la fluorescencc à un certain point du spectre qui varie d'une substance à une autre, et elle continue ensuite de se montrer plus ou moins vive dans un endroit ou dans un autre, selon la nature de la substance. La couleur de la lumière fluorescente est à peu près la même sur tout le spectre. Il suit de là que quand on examine une solution à la lumière du spectre, si l'on remarque dans la lumière fluorescente des variations d'intensité et de couleur, on peut être certain qu'il y a un mélange de deux substances fluorescentes. La couleur de la lumière fluorescente d'une solution est donc un caractère qui peut être utilisé même à la lumière blanche incidente, ou seulement tamisée par absorption. Pour le prouver, on fait passer la lumière électrique à travers un verre d'un bleu foncé, puis on la fait tomber sur des solutions dans de l'ammoniaque

faible, de deux substances cristallisées, l'esculine et la fraxine, que l'on extrait de l'écorce du marronnier d'Inde, et dont la dernière se rencontre aussi dans l'écorce du frêne, où elle a été d'abord découverte. Les deux solutions présentent une vive fluorescence; mais les couleurs sont différentes; celle de l'esculine est bleue, et celle de la fraxine est d'un bleu vert. Une solution purifiée provenant de l'écorce du marronnier présente une fluorescence d'une couleur intermédiaire, ce qui suffit pour montrer que l'esculine n'est pas la seule à produire la fluorescence de la solution de l'écorce.

Un chimiste français émident, M. Fremy, s'est proposé d'examiner si la couleur verte de la chlorophylle était due à une substance unique, ou au mélange d'une substance jaune avec une substance bleue. En se servant de dissolvants neutres, il est parvenu à partager la chlorophylle en une substance jaune, et en une autre qui était d'une couleur verte tirant un peu au bleu; mais il n'a pu ainsi rien obtenir qui se rapprochât davantage du bleu. Il pensa donc qu'il arriverait à son but en dissolvant la chlorophylle dans un mélange mécanique d'éther et d'acide chlorhydrique; l'acide, en se séparant, présenta une belle couleur bleue, tandis que l'éther était jaune. Des solutions de chlorophylle dans des dissolvants neutres, tels que l'alcool, l'éther, etc., présentent une vive fluorescence d'une couleur rouge de sang; et quand la solution est examinée à la lumière du spectre, la fluorescence rouge, très-abondante dans les parties rouges du spectre, est comparativement faible dans la plus grande partie du vert, et se retrouve de nouveau très-vive dans le bleu et le violet. Or une substance d'une simple couleur jaune, qui par conséquent exercerait une absorption sur les rayons plus réfrangibles, ne montrerait pas une simple fluorescence rouge. Ou bien elle ne serait pas fluorescente, ou bien la fluorescence de sa solution contiendrait, comme l'expérience le prouve, des rayons de réfrangibilité appartenant à la partie du spectre où commence la fluorescence, et par conséquent l'absorption; la lumière fluorescente ne serait donc pas simplement rouge comme celle de la chlorophylle, qui se montre même dans le bleu et le violet. La substance jaune séparée par M. Fremy, à l'aide de réactifs neutres, est en réalité non fluo-

rescente. Il suit de là que la forte fluorescence rouge dans le bleu et le violet ne peut être attribuée qu'à la substance qui exerce une puissante absorption dans le rouge et qui absorbe fortement aussi le bleu et le violet. Nous pouvons donc affirmer *à priori* que si cette substance était isolée, elle ne serait pas bleue, mais seulement d'un vert un peu bleuâtre. La solution bleue obtenue par M. Fremy doit en réalité sa couleur à un produit de décomposition qui n'est pas du tout bleu quand il est dissous dans des réactifs neutres, mais d'une teinte à peu près neutre, qui montre dans son spectre des raies d'absorption extrêmement prononcées.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 1er mars 1865.

Présidence de M. Robinet.

Le procès-verbal de la séance précédente est mis aux voix, et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Joulie, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, témoignant du désir d'avoir communication du dernier rapport de M. Ducom relatif au prix des thèses.

La correspondance imprimée comprend :

Le Journal de chimie médicale, deux numéros de l'Union pharmaceutique, trois numéros de *El restaurador farmaceutico*, le Journal de pharmacie et de chimie, la Revue d'hydrologie médicale, le *Pharmaceutical journal*, le Journal de pharmacie de Lisbonne, un fascicule d'un Dictionnaire de pharmacie publié à Madrid, la Gazette médicale de Lyon.

M. Reveil fait hommage à la Société d'un mémoire imprimé relatif à l'analyse de trois nouvelles sources d'eau sulfureuse à Enghien, d'un exemplaire de la troisième année de son annuaire pharmaceutique et d'un exemplaire d'un traité spécial des parfums et des cosmétiques, par M. Piesse.

M. Poggiale offre à la Société de la part de M. Commaille,

pharmacien aide-major, un mémoire imprimé traitant du dosage spécial des matières astringentes.

M. Roussin entretient ensuite la Société de diverses expériences qu'il a entreprises pour éclairer les conditions de la solidification du baume de copahu par les oxydes terreux et notamment par la chaux et la magnésie.

Les causes véritables de la solidification du baume de copahu par ces oxydes, sont restées jusqu'à ce jour inconnues ou mal appréciées. Tout le monde sait par exemple que des baumes de l'origine la plus authentique et de la meilleure qualité refusent souvent de se solidifier, tandis que des produits de qualité très-équivoque se solidifient au contraire rapidement. Les expériences suivantes, extraites d'un travail plus étendu, semblent jeter un certain jour sur cette question :

Si l'on mélange du baume de copahu de très-bonne qualité avec la douzième partie de son poids de chaux vive réduite en poudre très-fine (il est indispensable d'employer de la chaux grasse), aucune trace de solidification n'a lieu, et les deux substances peuvent rester *indéfiniment* en contact sans qu'il se produise aucune combinaison. Si dans un tel mélange liquide on projette et l'on incorpore par agitation une quantité d'eau telle qu'elle puisse hydrater exactement la chaux vive (cette proportion d'eau est à peu près exactement le tiers du poids de la chaux employée), la température s'élève notablement et toute la masse est solidifiée au bout de quelques heures en consistance pilulaire très-homogène.

En répétant les expériences précédentes avec la magnésie calcinée ordinaire, M. Roussin a pu constater : 1° que divers baumes de copahu du commerce renferment de notables proportions d'eau qu'ils peuvent perdre par leur exposition prolongée sous une cloche de verre renfermant des fragments de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse ; 2° que la magnésie calcinée du commerce attire très-vivement l'humidité de l'air et renferme toujours au bout d'un certain temps de séjour dans un vase mal bouché des quantités très-notables d'eau, lesquelles peuvent s'élever jusqu'à 15 et 20 pour 100.

Or, si l'on divise en deux parties égales un échantillon de baume de copahu de bonne qualité et qu'après avoir desséché

convenablement sous une cloche la première portion et hydraté suffisamment la seconde par son séjour dans un vase humide, on mélange chacune d'elles avec $\frac{1}{16}$ de leur poids de magnésie calcinée récente, on observe que la portion desséchée est encore toute liquide et que la magnésie a même eu le temps de gagner en grande partie le fond du vase, alors que le second mélange est pris en une masse dure de consistance pilulaire.

Ce qui ressort des faits ci-dessus c'est la nécessité de l'intervention de l'eau pour opérer la combinaison de la résine du baume de copahu avec la chaux et la magnésie. M. Roussin se propose de développer ces résultats dans un mémoire plus étendu dont le résumé précédent n'est qu'un extrait.

A la suite de cette communication, MM. Dubail, Desnoix et Schaueffèle présentent quelques observations.

M. Poggiale pense qu'il peut y avoir danger à introduire de la chaux dans l'économie et il est d'avis qu'on attende la sanction d'une longue expérience médicale.

M. Mialhe pense au contraire que la chaux comme la magnésie ne se trouvant dans le baume de copahu solidifié qu'à l'état de résinates et ne pouvant être déplacées de cette combinaison que par un acide de l'économie, lequel en les saturant empêchera toujours leur retour à l'état caustique, il est complétement indifférent pour l'organisme que ce soit la chaux ou la magnésie qui serve à la solidification.

On procède ensuite à la nomination d'un membre résidant. M. Marcotte ayant réuni la majorité des suffrages est proclamé membre résidant de la Société.

M. le secrétaire général donne lecture d'une note de M. Stanislas Martin, relative aux phyllodes de la sarracénie pourprée; un échantillon de cette production anormale ainsi que des racines et de la résine de la sarracénie sont déposés sur le bureau.

La séance est levée à quatre heures.

CHRONIQUE.

— M. Glénard, professeur de pharmacie et de toxicologie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Lyon, a

été nommé directeur de ladite école, en remplacement de M. Richard, décédé. M. Glénard, ancien élève de M. Pelouze, est neveu de notre regretté confrère Alphonse Dupasquier.

— Par décret impérial du 14 mars M. Cabaud, pharmacien major, est nommé chevalier de la légion d'honneur.

— A la suite d'un examen qui a eu lieu dans le courant du mois de février dernier, M. le préfet de police par arrêté en date du 1er mars, a nommé inspecteurs des établissements classés dans le ressort de la préfecture :

MM : Riche, docteur ès sciences, professeur agrégé de chimie.
Gal, ancien élève de l'École polytechnique.
Carlet, bachelier ès-sciences, ancien élève de l'École centrale des arts et manufactures.
Jourdin, préparateur de chimie.
Loreau, bachelier ès sciences, ingénieur civil, ancien élève de l'École des arts et manufactures.
Antelme, bachelier ès-sciences.

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

Souscription précédente.	1,992 fr.
MM. Dumas, sénateur président de la commission.	100
Jacques et Armand Vauquelin, neveux de l'illustre chimiste. .	2,000
	4,092

NÉCROLOGIE.

M. Guilliermond père, de Lyon. — M. Pyrame Morin, de Genève.

L'art et la profession pharmaceutiques ont fait récemment deux pertes importantes et que nous ne saurions passer sous silence. M. Guilliermond père est mort subitement, à l'âge de quatre-vingt-neuf ans, dans son laboratoire, dit la *Gazette médicale de Lyon*, à laquelle nous empruntons les détails suivants,

en pleine jouissance de ce jugement simple et droit qui était une de ses qualités et qui faisait croire à sa famille étonnée et charmée, que cette vivace longévité ne devait point avoir de terme.

M. Guilliermond était né en décembre 1776, au Pont-Saint-Esprit. Il était le second de cinq enfants qui connurent à peine leur père. A l'âge de neuf ans, il fut envoyé à Dax et confié à son oncle, prieur d'une communauté de Barnabites, l'une des congrégations les plus renommées pour l'éducation de la jeunesse. Il y resta jusqu'à la suppression des ordres monastiques. Ce ne fut pas sans un vif regret que le jeune Guilliermond quitta cet asile où il avait été recueilli avec tant de générosité et de bienveillance. Le souvenir de son bienfaiteur resta toujours gravé dans son cœur ; il en parlait avec reconnaissance jusque dans ses dernières années, et il voulut qu'un de ses arrière-petits-fils portât son nom. Ce fut sous l'influence de l'ancien prieur des Barnabites, que Guilliermond se livra à l'étude de la pharmacie, à Nîmes d'abord, puis au Bourg-Saint-Andéol. A peine installé dans cette ville, il se trouva compris dans la levée en masse de 1793, et envoyé en qualité de pharmacien dans les hôpitaux militaires. Il s'y fit remarquer par son aptitude et son dévouement. Frappé du typhus, sa santé reçut une telle atteinte qu'il fut libéré du service et renvoyé dans son pays.

Dès que ses forces le permirent, il reprit à Lyon ses études favorites dans la pharmacie Jordan, puis à Paris, où il les termina. Reçu pharmacien en 1806, il vint s'établir à Lyon, où son officine, d'abord modeste, devint, grâce à son intelligence et à son activité, l'une des plus accréditées de cette grande ville.

Pendant sa longue carrière, Guilliermond, sans négliger les soins d'une nombreuse clientèle, ne cessa jamais de s'appliquer à des recherches scientifiques d'un haut intérêt. Le *Journal de Pharmacie* a publié (années 1811, 1813, 1819, 1828, 1832, 1849) les plus importants de ses travaux, presque tous relatifs au quinquina, à l'opium et à leurs alcaloïdes. Ces travaux, malgré leur date déjà ancienne, n'ont point vieilli. Ils ont été le point de départ de découvertes importantes et ont même servi de base pour la préparation et le dosage de ces deux médicaments si précieux.

Guilliermond fut aussi heureux comme savant que comme praticien. Correspondant de la Société de pharmacie de Paris, il appartint aussi à la Société d'agriculture et à la Société médicale d'émulation de Lyon. Enfin, trois fois élu président de la Société de pharmacie de la même ville, ses collègues lui en avaient décerné le titre de président honoraire.

—Le 1er décembre 1864, est mort à Genève, M. Pyrame-Louis Morin, pharmacien, après une carrière de courte durée, mais honorable et bien remplie.

Il était né en mars 1815. Son père, l'un des chirurgiens les plus distingués de la Faculté de médecine, et son grand-père, auteur de divers ouvrages de science appliquée, développèrent de bonne heure chez l'enfant plein de sagacité et d'intelligence le goût des études variées et solides.

Placé à dix ans dans l'institut de M. le pasteur Naville, à Vernier, ses aptitudes ne tardèrent pas à se dessiner. Son esprit était naturellement tourné vers les connaissances positives et exactes. Bien qu'on pût supposer chez lui un certain dédain pour les travaux purement littéraires, il fit de bonnes études classiques, qu'il mit à profit plus tard dans les luttes politiques de sa patrie.

En 1832, il quittait l'institut Naville. Il en emportait des facultés saines et fortement developpées, des connaissances variées, le goût du travail, l'amour du devoir et une certaine originalité de pensée et de forme qui donne la conscience que l'on est soi et pas un autre.

Il devint un étudiant distingué de la Faculté des sciences, à l'époque où les Decandolle, les Delarive, les Pascalis et les Delaplanche, imprimaient à l'Académie de Genève une marche brillante et vigoureuse.

Il était arrivé à ce moment de la vie où le jeune homme est appelé à faire choix d'une carrière. Après avoir hésité entre les diverses professions médicales, il se décida pour la pharmacie.

Il passa d'abord deux années à l'Université de Zurich, où il devint préparateur de M. Lowig, directeur du laboratoire de chimie pratique, et il fit lui-même quelques cours d'appli-

cation. Il alla ensuite à Berlin, et se plaça sous la direction particulière de M. Mitscherlich, dont il attira l'attention par un mémoire consciencieux sur le sulfure d'éthyle, et vint terminer ses études pratiques à Paris, comme élève de la pharmacie centrale des hôpitaux, alors dirigée par Soubeiran.

En 1840, il revint à Genève, et après de brillants examens, il se fixa dans cette ville, auprès de son oncle M. Antoine Morin, pharmacien, dont il partagea les travaux. Il s'y fit remarquer par une exactitude et une conscience en rapport avec la responsabilité d'un homme qui tient plus ou moins entre ses mains la santé et parfois la vie de ceux qui s'adressent à lui. C'est à cette époque qu'il entreprit l'analyse de diverses eaux minérales, et qu'il accomplit plusieurs travaux scientifiques qui sont à la hauteur de la science moderne.

M. P. Morin était attaché aux institutions de son pays et notamment à la Société des arts, dont il fut secrétaire pendant plusieurs années. Il y fit, à diverses reprises, des cours de chimie appliquée à l'industrie. Citoyen d'un pays libre, il prit une part constante à la vie politique; mais avec intelligence, avec mesure, sans ambition personnelle, et avec le seul désir de servir sa patrie.

Frappé depuis quelque temps par une de ces maladies que rien n'arrête, une affection des reins, il se rendit néanmoins à Louèche, pour analyser de nouveau l'eau de Saint-Laurent, et compléter un travail général sur les eaux de cette localité. Il revint presque sans force : c'était son adieu à la science.

Genève a perdu en lui un citoyen dévoué et respecté. Il a honoré la pharmacie qu'il avait embrassée par goût, et il l'a exercée sans se départir un instant du devoir qu'impose cette utile profession.

Mémoires publiés par M. Pyrame Morin.

1839. Sur le bisulfure d'éthyle. *Poggendorf's annalen*, et *Bibliothèque universelle*, t. XXIV.

1841. Analyse des eaux mères des salines de Bex. *Bibliothèque universelle*, t. XXXI, et *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVII.

1841. Analyse de l'eau minérale de la Caille (en Savoie). *Journal de pharmacie et de chimie* (1842), t. I, 3e série. *Bibliothèque universelle*, t. XXXVI. *Annales des mines* (1842).

1844. Analyse de l'eau minérale de Saxon (Valais). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VI. *Bibliothèque universelle*, t. LI.

1845. Recherches sur la digitaline pourprée. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII.

1845. Rapport sur l'huile de foie de morue, présenté en août à la section de médecine de la société helvétique des sciences naturelles.

1845. Analyse de l'eau minérale naturelle de Loueche. *Bibliothèque universelle*, t. LVI. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. IX (1846. — Extrait).

1852. Analyse de l'eau minérale de Coëse (Savoie). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXI. — Extrait.

1853. Nouvelle analyse de l'eau minérale naturelle de Saxon. *Bibliothèque universelle*, janvier 1853. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIII. — Extrait.

1853. De l'eau minérale de Saxon. *Bibliothèque universelle*, mai 1853.

1859. Uber das mineral Wasser von Saxon (Wallis). *Journal für praktische Chemie* de Erdmann, t. LXXVIII. Liepzig.

1859. De l'eau minérale de Saxon dans le canton du Valais (Suisse). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXXVI. — Extrait.

1861. Analyse de l'eau minérale de la source Guillot, a Évian (Savoie). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XL. — Extrait.

P. A. C.

BIBLIOGRAPHIE.

Annuaire pharmaceutique pour l'année 1865; par M. O. Reveil, pharmacien en chef des enfants malades, professeur agrégé à l'École de pharmacie et à la Faculté de médecine (1).

Cet annuaire est le troisième que publie M. Reveil, et il renferme, comme les précédents, l'exposé de tout ce qui a paru d'intéressant au point de vue des sciences qui se rattachent à la pharmacie. L'auteur a cru, toutefois, devoir donner une extension plus grande aux travaux de pharmacie générale et de chimie pratique, aux études d'hygiène, de toxicologie, de pharmacie et de chimie légales et d'hydrologie. Il a pensé, en outre, faire une chose utile en consacrant une division spéciale de son livre aux recherches de thérapeutique.

(1) Paris. — J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

Le soin avec lequel M. Reveil rassemble dans son annuaire les découvertes nouvelles qui surviennent chaque année dans les sciences pharmaceutiques, est un sûr garant du succès de son entreprise et de l'accueil qui sera fait par les pharmaciens à son heureuse idée. L'*Annuaire pharmaceutique* est d'ailleurs destiné à compléter le *formulaire des médicaments nouveaux et des médications nouvelles* publiés par le même auteur.

REVUE MÉDICALE.

De la transmission de la syphilis par la vaccine.

La vaccine, depuis son origine, a été en butte à bien des accusations. Si parmi ses détracteurs elle a compté des hommes d'esprit et de science, les défenseurs ne lui ont pas fait défaut et l'on peut dire que pour la presque unanimité des médecins, elle a été justifiée de tous les méfaits qu'on lui a imputés jusqu'à ce jour. Mais rien n'est parfait dans ce monde, et il est bien établi aujourd'hui que la découverte de Jenner subit cette loi fatale. Il est avéré que la lancette ou l'aiguille qui introduit le vaccin dans l'organisme peut y porter en même temps un virus dangereux, celui de la syphilis.

Toutefois, hâtons-nous de le dire, ces faits sont heureusement en petit nombre et le mal n'est pas si grand qu'il le paraît au premier abord : les chances d'être atteint par la foudre du ciel sont probablement beaucoup plus grandes que celle de recevoir la vérole avec la vaccine.

Ce n'est pas d'hier que la possibilité d'une pareille contagion a été mise en avant ; mais jusqu'à ces derniers temps, les hommes compétents avaient résolu la question négativement. Les faits apportés à l'appui de cette assertion n'avaient pas paru concluants, et sans remonter au delà de l'année 1857, lors de l'enquête sur l'histoire et la pratique de la vaccine ouverte par ordre de Sa Majesté la reine d'Angleterre, nous voyons que sur 527 réponses à la question de transmissibilité de la syphilis par la vaccine, 40 expriment des doutes, 6 des affirmations non ap-

puyées de preuves, 2 avec observations sans détails; 479 sont pour la négative.

Et cependant ici, comme dans beaucoup d'autres circonstances, la minorité avait raison.

Si les faits antérieurs à 1857 avaient été écartés comme ne présentant pas des garanties suffisantes, il fallait bien en admettre de plus récents, irréfutables, signalés en petit nombre heureusement, mais dans les principaux pays de l'Europe. Plusieurs de ces faits furent adressés à l'Académie de médecine de Paris, et M. Viennois, qui a contribué beaucoup à élucider ce sujet, les a réunis dans son excellente thèse.

On peut donc dire que depuis quelques années la conviction était entière dans l'esprit des médecins qui suivaient le mouvement scientifique, et s'ils n'en avaient pas été émus, avec raison, selon moi, cela tenait au petit nombre de ces faits, à leur rareté corroborée par l'expérience personnelle de presque tous, à l'endroit d'une opération si souvent répétée et jamais suivie d'accidents de cette nature.

Dans ces circonstances, il a paru opportun à M. le professeur Depaul, à l'occasion du rapport qu'il présente annuellement à l'Académie, d'aborder pour ainsi dire officiellement la question et de faire connaître au ministre l'état de la science sur ce point délicat d'hygiène publique.

M. Depaul, dans ce projet de rapport, a donné l'analyse succincte des faits qui démontrent que la syphilis peut être transmise par la vaccine, dans des limites de fréquence extrêmement restreintes. Il s'est demandé, sans se prononcer à cet égard, si le virus vaccinal pur, exempt de sang, peut être l'agent de cette transmission, ou si, selon le principe posé par M. Viennois, le sang est nécessaire pour que l'infection syphilitique ait lieu; en un mot si, dans les cas cités, le virus est transmis par le liquide contenu dans la poche vaccinale, ou par le sang de l'enfant vaccinifère. Quoique la question ne soit pas résolue pour lui, il a cependant tenu un grand compte de cette doctrine dans l'ensemble des précautions qu'il recommande pour éviter cette complication; il a enfin signalé l'avantage qu'il pourrait y avoir dans les grands centres de population, les seuls où cela serait applicable, à recourir exclusivement au cow-pox comme cela a été proposé par M. Vien-

nois, comme cela se pratique depuis cinquante ans à Naples selon une méthode que M. Lanoix essaye en ce moment même d'importer en France.

Le rapport de M. Depaul a été suivi d'une discussion à laquelle MM. Ricord, Blot, Trousseau, Devergie ont déjà pris part; d'autres membres de l'Académie doivent encore se faire entendre. Nous résumerons plus loin les points importants de cette discussion, et nous terminons ce préambule par les conclusions de M. Depaul.

1° Je crois avoir établi, par les faits consignés dans mon rapport et par ceux que je viens d'y ajouter, que la transmission de la syphilis par la vaccination ne saurait être plus longtemps méconnue.

2° La démonstration clinique et expérimentale de la transmission de la syphilis par le sang et par le produit des accidents secondaires faisait pressentir ce fâcheux résultat.

3° Quoique tous les faits de syphilis vaccinale ne soient pas connus, je suis heureux de proclamer hautement qu'ils constituent des exceptions infiniment rares.

4° On les rendra plus rares encore en entourant la vaccination des plus minutieuses précautions, dont on a eu le tort de se départir souvent en se fiant à des doctrines syphilitiques ou vaccinales erronées.

5° C'est à l'Académie, à qui a été confié le soin de veiller sur tout ce qui touche à l'immortelle découverte de Jenner, qu'incombe le devoir de proposer toutes les mesures qui, en diminuant le danger, feront cesser les inquiétudes légitimes qui, de l'esprit des médecins, ne tarderaient pas à passer, en s'exagérant, dans celui des populations.

6° Il ne faut jamais reculer devant la démonstration d'une vérité scientifique; si elle a ses inconvénients, elle tient les esprits en éveil et permet de chercher le remède au mal qu'elle signale.

7° Ce qui est dangereux surtout, c'est de fermer les yeux à la lumière et de ne pas vouloir aller au fond des questions, sous prétexte que cela pourrait apporter quelque perturbation dans les idées reçues.

8° Rien n'est parfait dans ce monde; mais lorsqu'un médecin aura, en pratiquant la vaccination, pris toutes les précautions

qui sont indiquées dans l'état actuel de la science, sa conscience peut être tranquille; si des juges mal informés, et par cela même incompétents, le condamnent, il serait absous par la science et par le corps médical tout entier.

9° Même avec ses imperfections, la vaccine n'a pas cessé d'être une des plus grandes découvertes dont se soit enrichie la médecine, et il convient comme par le passé, d'en encourager la propagation.

10° La question de la vaccination animale mérite d'être examinée avec soin : on trouvera peut-être dans cette méthode déjà ancienne, mais qui ne s'est pas encore généralisée, le moyen de rendre à l'inoculation du vaccin toute la sécurité dont elle a besoin.

11° Dans tous les cas, je crois qu'il est du devoir de l'Académie de faire connaître à M. le ministre, qui les attend, les résultats de cette discussion, et pour cela, je pense qu'il lui sera convenable de lui transmettre toutes les opinions qui se seront produites dans cette enceinte sur la question de la syphilis vaccinale.

La dernière des conclusions de M. Depaul n'a pas paru opportune à l'Académie, et le rapport n'a pas été envoyé au ministre, mais nous n'en avons pas moins eu une discussion approfondie de la question. Tandis que MM. Trousseau, Devergie et Bouvier ont reconnu dans les faits cités des preuves suffisantes de la possibilité de transmettre la syphilis par l'inoculation vaccinale, MM. Briquet, Gibert, Bousquet et Ricord n'ont pas été convaincus, et en ont appelé à l'expérience ultérieure. Toutefois, je ne crois pas me tromper en disant que, pour la plupart des esprits non prévenus, ce nouveau mode de contagion est admis avec la pensée consolante de son extrême rareté. Cette dernière condition est aussi celle de la contagion des accidents secondaires, longtemps niée par l'école de M. Ricord, et acceptée aujourd'hui sans conteste.

La discussion n'a apporté aucune lumière sur l'agent de la contagion vaccino-syphilitique. Le vaccin pur, c'est-à-dire exempt de sang, peut-il contenir et transmettre le germe de la syphilis, ou, conformément à la doctrine de M. Viennois, le sang est-il seul capable de produire la contagion syphilitique dans l'opération vaccinale? De nouvelles observations, peut-

être même des expériences *ad hoc* seront seules capables de résoudre cette partie de la question.

Puisqu'il est reconnu qu'un enfant, en apparence bien portant, exempt de toute manifestation de la syphilis, peut cependant recéler le germe de cette maladie; que chez cet enfant l'aspect de la pustule vaccinale ne diffère en rien de celle d'un enfant réellement bien portant, quel moyen reste-t-il pour être prémuni contre toute chance de contagion vaccino-syphilitique? Dans la doctrine de M. Viennois, si l'on s'est assuré que le vaccin ne contient pas de sang, on est à l'abri de tout danger; et si la pratique, surtout lorsque l'on vaccine plusieurs enfants à la fois, n'est pas sans difficulté, au moins cela est possible. Mais dans la doctrine contraire, toutes ces précautions sont à peu près inutiles.

Toutefois n'exagérons rien, il sera toujours bon de choisir pour vaccinifère un enfant de belle apparence, dont les parents ou au moins la mère présenteront les attributs de la santé, et de faire en sorte dans l'ouverture de la pustule vaccinale de ne pas piquer le derme. En agissant ainsi, on aura encore écarté quelques-unes des mauvaises chances de contagion vaccino-syphilitique; chances, nous aimons à le répéter, déjà si peu nombreuses elles-mêmes.

Quant à la vaccine animale dont nous avons annoncé l'introduction en France par M. Lanoix, nous aurons occasion, ultérieurement, de parler des résultats déjà obtenus à Paris et dans quelques villes de France, par cette méthode qui présente toutes sortes d'avantages, et qui n'a d'autre inconvénient que certaines difficultés d'exécution et de propagation.

Pour en revenir à la transmission de la syphilis par la vaccine, l'Académie a bien fait, sur la proposition de M. Guérin, de voter des remercîments à M. Depaul, qui a soulevé une question utile, opportune.

Le retentissement de la discussion académique aura pour effet certain de mettre les médecins en garde contre ces accidents, de mieux faire connaître les conditions de leur développement, et finalement de conduire à une prophylaxie plus certaine.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur quelques antiseptiques; par M. Robin (1). — Dans le numéro de novembre dernier, t. XLVI, p. 392, à propos d'un article de M. Vogel sur les vapeurs du goudron, ce chimiste pense que l'action calmante que ces vapeurs exercent sur les poitrinaires est due au ralentissement qu'elles apportent aux phénomènes de combustion en rapport direct avec l'activité de la vie.

Or, bien avant M. Vogel, car il y a de cela quinze ans, j'ai exposé la même théorie (*Jahresbericht* de Liebig, 1851, p. 21, 508, 553, et ma brochure, Rôle de l'oxygène dans la respiration, etc.; *Revue scientifique*, 1849, t. XXXVI, p. 97).

Qu'il me soit permis de rappeler à cette occasion quelques autres résultats du même ordre obtenus par moi vers la même époque avec des agents minéraux.

Le mélange de sulfite et d'hyposulfite de protoxyde de zinc, que je proposai en 1846, et qui provient de l'action du zinc sur l'acide sulfureux par voie humide, est employé avec avantage et dans l'embaumement, et dans la conservation des cadavres destinés aux études anatomiques. (*Gazette des hôpitaux* pour 1846, p. 104 et 592; *Comptes rendus de l'Académie*, t. XXX, p. 48, et t. XXXIV, p. 422.)

On me considère comme ayant conseillé l'hyposulfite de zinc, agent non employé (MM. Bouchardat, Malaguti, Pelouze et Frémy), tandis que les arts mettent en usage le sulfite de zinc qu'on devrait à M. Sucquet. C'est une double erreur, qui m'est préjudiciable. Les arts emploient le mélange de sulfite et d'hyposulfite de zinc que j'avais conseillé; M. Sucquet n'a eu d'autre mérite que de l'avoir introduit dans la pratique. Voici les faits :

En 1846, M. Sucquet conseilla l'injection du sulfite de soude pour la conservation des cadavres destinés aux dissections. Simple

(1) Communiqué par l'auteur.

absorbant de l'oxygène se transformant en un sel inactif, le sulfite de soude, ne pouvant épuiser l'atmosphère, devenait impuissant dès que les parties intérieures étaient mises à découvert. Il lui fallait un auxiliaire faisant avec les tissus, et à la manière du tannin, une combinaison imputrescible aux températures ordinaires malgré la présence de l'oxygène humide. M. Sucquet avait eu recours à la dissolution aqueuse de chlorure de zinc, alors vantée en Angleterre comme antiputride (*Comptes rendus de* 1846, t. XXII, p. 222). Chaque jour, après le travail des élèves, des garçons de salle lavaient avec cette dissolution les parties nouvellement disséquées. Frappé de ces inconvénients, je fis ressortir les avantages qu'il y aurait à prendre pour conservateur le produit de l'action exercée sur le zinc, à l'abri du contact de l'air, par la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, et nommé jusqu'alors hyposulfite de zinc. Il jouerait à la fois, disais-je, et le rôle du sulfite de soude et celui du chlorhydrate d'oxyde de zinc (*Gazette des hôpitaux pour* 1846, p. 104).

J'étais fondé à émettre cette opinion : outre que l'analogie et les expériences de Fourcroy avaient montré dans ce produit, un rapide absorbant de l'oxygène, je connaissais le sulfate de zinc comme un excellent conservateur par combinaison avec les matières animales, et leur transformation en composé imputrescible, aux températures ordinaires, malgré le contact de l'oxygène humide.

Le travail de MM. Fordos et Gélis ayant montré qu'on avait à tort regardé comme un hyposulfite, le produit de l'action du zinc sur la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, je m'empressai de faire une rectification dès que j'eus connaissance de leurs recherches. Elle est, je crois, dans le numéro du journal *l'Époque*, qui publia une note peu de temps après qu'elle eut paru dans la *Gazette des hôpitaux ;* en tous cas, ce dernier journal là publia lui-même un peu plus tard, mais cependant la même année, à l'occasion d'une autre note. Voici cette rectification :

« Dans ma première note, considérant d'une part que dans les circonstances où les matières animales restent en contact avec l'air, l'action préservatrice des désoxydants est habituellement plus ou moins limitée ; considérant d'autre part que les substances qui préservent par combinaison en faisant un composé

sur lequel l'oxygène est inactif, mettent souvent à former ce composé imputrescible, une lenteur telle que souvent la matière animale éprouve une altération plus ou moins grande avant qu'il ait pris naissance, j'avais attiré l'attention sur les avantages qu'il y aurait, soit à faire agir simultanément ces deux classes d'antiputrides, soit à employer un agent qui pourrait exercer à la fois les deux modes d'action. C'est dans ce but que j'avais cité les hyposulfites de protoxyde de fer et de protoxyde de zinc, le chlorhydrate de protoxyde d'étain, etc. (1).

« A cet égard je ferai observer, avec la plupart des chimistes, que j'ai nommé hyposulfite de protoxyde de fer et hyposulfite de protoxyde de zinc, les mélanges de sulfite et d'hyposulfite qui prennent naissance quand un courant de gaz sulfureux arrive dans une eau mise à l'abri du contact de l'air, et contenant le fer ou le zinc convenablement divisé.

« Ces mélanges absorbent l'oxygène plus facilement que ne le feraient les hyposulfites purs ; ils leur sont dès lors toujours préférables. » (*Gazette des hôpitaux pour* 1846, p. 592.)

Mes observations ne furent pas complétement perdues : bientôt M. Sucquet employa mon mélange, associé ou non au sulfite de soude (2). Il obtint ainsi des résultats avantageux dans l'embaumement, dans la conservation des cadavres pour les dissections, et ces applications lui valurent un prix décerné par l'Académie des sciences (*Comptes rendus de* 1850, t. XXX, p. 48, et de 1852, t. XXXIV, p. 422).

Nouveaux procédés de fabrication du chlore, de l'acide chlorhydrique, de la soude, etc.; par M. MACFARLANE (3). — **Même sujet**; par MM. BINKS et MACQUEEN (4). — **Fabrication de la soude au moyen du plâtre et**

---

(1) Ce chlorhydrate est un excellent conservateur qu'on n'a pas encore utilisé.

(2) Il paraît que, depuis plus de dix ans, il n'est plus question de sulfite de soude pour les dissections.

(3) *Americ. Journ. of science and arts*, t. XXXVI, p. 269.

(4) *Polyt. Journ.*, t. CLXIX., p. 231.

du sel marin; par M. Siemens (1). — **Même sujet**; par M. Buff (2). — **Nouvel emploi du chlorure de magnésium**; par M. Clemm (3). — En calcinant dans un courant d'air sec un mélange de sel marin et de sulfate de fer desséché, il se forme du sulfate de soude ainsi que du sesquichlorure de fer, lequel, à une température plus élevée, se décompose en chlore et en sesquioxyde de fer. Une addition de ce dernier favorise la décomposition, car il donne à la masse plus de porosité en même temps qu'il la rend moins fusible. Voilà le principe du procédé Macfarlane, voici maintenant les détails. Le mélange est composé de la manière suivante :

Sulfate de fer.	828 part.
Sel marin.	352 —
Sesquioxyde de fer.	78 —

Après que le sulfate a été bien desséché et même un peu oxydé, on le mêle intimement avec les autres ingrédients, on chauffe ensuite au rouge sombre dans un courant d'air séché sur de la chaux vive. La température ne doit pas être poussée au point de volatiliser du chlorure de fer; on remue de temps à autre le mélange. Le chlore qui se dégage est, à la vérité, mêlé à de l'azote, mais néanmoins il peut convenir à la fabrication du chlorure de chaux.

Le résidu qui n'est, selon l'auteur, qu'un mélange de sulfate de soude et de sesquioxyde de fer, est réduit en poudre, puis mélangé avec 144 part. de poussier de charbon, puis mis à fondre dans un four à réverbère dont le foyer est formé de chaux vive mêlée de verre ou de scorie basique et saturé de sulfure de sodium, grâce à la précaution qu'on a prise, au préalable, d'y faire fondre un mélange de sulfate de soude et de charbon.

Sous l'influence du charbon et de la chaleur, le lit de fusion dont il vient d'être parlé se convertit en soude caustique et en sulfure de fer, facile à séparer au moyen de l'eau. Celle-ci, il est vrai, se colore bien quelque peu en vert à cause du sulfure

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXIX, p. 207.
(2) *Ibid.*, t. CLXXII, p. 282.
(3) *Ibid.*, t. CLXXIII, p. 126.

de fer qu'elle tient en dissolution, mais vient-on à y diriger les fumées de la cheminée, l'acide carbonique sera absorbé, le sulfure de fer devenu insoluble se précipitera, et la dissolution ne retiendra plus que de la soude caustique mêlée de soude carbonatée (1), que l'on traite comme à l'ordinaire.

Quant au sulfure de fer qui est resté comme résidu, on le lave et on l'expose à l'air; il se transforme ainsi à nouveau en sulfate de fer que l'on sépare, par lessivage, de l'oxyde restant. Le sulfate de fer servira à une nouvelle opération.

L'auteur ne paraît pas tenir compte du combustible et de la main-d'œuvre nécessaire à l'évaporation de ces liquides. Cette lacune, ainsi que d'autres qui surgissent à la simple lecture du mémoire, ôtent à son travail tout caractère pratique. Il en est encore de même de la manière dont il propose de produire les acides sulfurique et chlorhydrique; nous les rapportons à titre de procédés de laboratoire.

Il les prépare avec du chlore, de l'eau et de l'acide sulfureux, ce dernier ayant été obtenu par un des procédés connus. Un mélange formé des deux gaz à équivalents égaux est dirigé au moyen d'un jet de vapeur dans un condensateur rempli de coke

$$SO^2 + HO + Cl = SO^3 + ClH.$$

Les deux acides sont séparés par distillation.

En calcinant un mélange formé d'équivalents égaux de pyrite et de sel avec un excès de sesquioxyde de fer, l'auteur espère obtenir à côté du sulfate de soude (2), assez de chlore libre pour faire fonctionner concurremment et le four qui produit de l'acide sulfureux, et celui où cet acide est transformé en acide sulfurique sous l'influence du chlore et de la vapeur d'eau.

---

(1) Plus les impuretés de toute nature contenues dans la fumée, et au nombre desquelles figure le gaz sulfureux.

La transformation du sulfate de soude en carbonate au moyen du fer et du charbon a été précédemment réalisée par M. E. Kopp, ainsi qu'il est dit dans ce journal, t. XXX, p. 260.

(2) Le procédé de préparation du sulfate de soude par le grillage d'un mélange de pyrite et de Cl Na a été récemment repris, avec quelque succès, par M. Thiberge, (ce journal, t. XVLI, p. 288).

J. N.

On sait que le sel marin est sans action sur le plâtre, même à chaud; mais nous avons montré il y a quelque temps (ce journal, 1860, t. XXXVIII, p. 118) qu'une décomposition partielle se produit quand on ajoute du peroxyde de manganèse au mélange. Or, M. Siemens pense être arrivé à un résultat satisfaisant en dirigeant de la vapeur d'eau dans le mélange de sel et de plâtre en fusion. Mais M. Buff fait voir que, pour que cette expérience réussisse, il faut qu'elle se passe, non pas dans un creuset de terre mais bien dans un vase en fer. On voit qu'il s'agit ici de décomposer le chlorure de sodium par l'oxyde de fer. Or comme dans ce cas le fer est fourni par la substance du creuset, c'est assez dire qu'il n'y a rien de pratique à espérer du procédé Siemens.

Les projets de M. Clemm paraissent plus sérieux. Ils ont pour but d'utiliser la quantité énorme de chlorure de magnésium qui se produit dans le traitement des eaux mères, soit des marais salants, soit du sel en roche, comme cela arrive à Stassfurth.

Après avoir réduit à 44° B., la dissolution de chlorure de magnésium, on la mélange toute chaude avec du peroxyde de manganèse (1 éq. pour 2 éq. Cl Mg). Le mélange solide est réduit en fragments, puis exposé à de la vapeur d'eau surchauffée à 200° C. au moins. Le chlore qui se dégage, traverse une chambre remplie de fragments de peroxyde de manganèse qui retiennent les vapeurs chlorhydriques et n'émettent, par conséquent, que du chlore à peu près pur.

La décomposition elle-même se fait dans une chambre en briques ou en grès maçonnés, dans le fond de laquelle on étale le mélange destiné à être soumis à la vapeur d'eau surchauffée. Le chlore se dégage rapidement; pour certains usages on le recueille dans de petits gazomètres en bois ou en gutta-percha, déjà usités dans les papeteries.

Une autre partie de chlorure de magnésium est traitée par M. Clemm dans les fours à sulfate par de la vapeur d'eau surchauffée, afin d'obtenir de l'acide chlorhydrique. Le résidu consiste en magnésie qu'il mélange avec de la chaux et qu'il traite ensuite par le chlore afin d'obtenir de l'hypochlorite.

A la longue, cette même magnésie se transforme en carbonate

$MgO\,CO^2 + 3HO$ que l'auteur emploie dans la préparation du carbonate de manganèse, lequel par grillage à une température peu élevée, est ensuite transformé en peroxyde de manganèse.

C'est, comme on voit, le procédé Dunlop (ce journal, t. XXXV, p. 233), dans lequel le carbonate de chaux est remplacé par du carbonate de magnésie. Le résidu est alors du chlorure de magnésium qui rentre tout simplement dans la fabrication.

Sur la matière colorante jaune de quelques lichens; par M. Bolley (1).—**Identité de la chrysopicrine avec l'acide vulpinique**; par M. Stein (2).—**Sur l'acide chrysique, nouveau chromogène**; par M. Piccard (3).— M. Bolley fait voir que la chrysopicrine que M. Stein a préparée avec la *parmelia parietina* (ce journal, t. XLV, p. 462), est identique avec l'acide vulpinique qui a été découvert par MM. Moeller et Strecker, (ce journal, t. XXXVII, p. 311) M. Stein confirme ce fait à la suite de nouvelles expériences.

Quant au nouveau chromogène végétal, ou acide *chrysique*, M. Piccard l'a extrait des bourgeons de peupliers, *populus monolifera*, *nigra* et *pyramidalis*, qui le contiennent en société avec la salicine et une matière résineuse. Il est de couleur jaune et offre plus d'une analogie avec la chrysopicrine.

On le prépare de la manière suivante : on épuise les bourgeons avec de l'esprit-de-vin et l'on ajoute de l'acétate basique de plomb; il se produit un volumineux précipité que l'on fait bien de fractionner si l'on ne veut pas opérer sur une trop grande masse de liquide. A la faveur de l'acide acétique mis en liberté, l'acide chrysique reste en dissolution. On élimine le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, l'alcool par la distillation, et on lave à l'eau le résidu afin de le débarrasser de l'acide acétique et de la salicine; puis on reprend par l'alcool et l'on réitère la série des opérations qui viennent d'être détaillées, dans le but d'éloigner surtout une substance résineuse fortement adhérente.

---

(1) Schweir, *Potyt. Zeitschr.*, 1864.
(2) *Journ. prakt. Chem.*, t. CXIII, p. 366.
(3) Schweitz, *Potyt. Zeitschr.*, 1864.

Par l'évaporation spontanée, la dissolution alcoolique abandonne l'acide chrysique à l'état d'une poudre cristalline qui est incolore dans le cas où l'on a opéré à l'abri de l'ammoniaque. On purifie moyennant plusieurs cristallisations dans l'alcool qui retient de préférence la résine bien plus soluble que l'acide chrysique.

Peu soluble dans l'éther, ce dernier est presque insoluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction légèrement acide. L'acide sulfurique, la potasse, la soude et l'ammoniaque le dissolvent en se colorant en jaune; la baryte et la chaux se comportent de même, quoique avec moins d'énergie.

Les acides chlorhydrique et sulfurique sont sans action, l'acide azotique fumant le détruit; les sels de fer en sont précipités en vert sale. L'acétate neutre de plomb est sans effet.

A froid, il jaunit en présence de l'hypochlorite de chaux; à chaud, il passe à l'orangé.

Il est anhydre, supporte 200° C. sans s'altérer, et se sublime en aiguilles à une température plus élevée. On a vu que l'acide vulpinique n'est pas volatil.

L'auteur attribue à l'acide chrysique la formule

$$C^{32} H^{8} O^{8},$$

Tout en constatant la ressemblance qui existe entre les deux acides, l'auteur n'admet pas leur identité; il n'admet pas davantage qu'il doive être confondu avec le principe cristallisable que M. Hallwachs a retiré, en 1857, des bourgeons du *populus nigra et dilatata*. La formule de M. Hallwachs et ses résultats analytiques diffèrent en effet beaucoup de celle de M. Piccard, mais les propriétés semblent rapprocher les deux corps. Une étude comparative nous édifiera sur ce point.

Sur le ciment de Sorel à base d'oxyde de zinc; par M. Kubel (1).—Ce ciment a été, comme on sait, proposé par M. Sorel pour mastiquer les dents. Préparé avec de l'oxyde et du chlorure de zinc, il réussit d'autant mieux que l'oxyde de

(1) *Neu. Repertor.*, t. XIII, p. 552.

zinc employé est plus dense. Le meilleur moyen pour le mettre sous cette forme consiste, selon M. Kubel, à humecter d'acide azotique concentré, l'oxyde de zinc de façon qu'il soit complétement imbibé, et la matière s'échauffe et se pelotonne ; on l'introduit dans un creuset de Hesse et on l'expose à une forte chaleur. Le produit est jaunâtre et très-dur ; on le réduit en poudre fine.

Délayé dans du chlorure de zinc de 1,9 à 2, il donne une masse molle qui acquiert en peu de minutes une grande dureté et se conserve pendant plusieurs années.

Veut-on donner à la masse une teinte grise, il suffit de noircir, légèrement, à la flamme du gaz, le pistil avec lequel on prépare la masse.

La veut-on jaune, on ajoute un peu de sulfure de cadmium. Une addition d'ocre convient moins à cause de la tendance du composé ferrugineux à noircir en se transformant, à la longue, en sulfure de fer.

Préparation de l'anémonine ; par M. DOBRASCHINKY (1). — Ce procédé, qui paraît plus expéditif que l'ancien, est fondé sur la solubilité de l'anémonine dans le chloroforme. On agite avec $\frac{1}{16}$ de ce liquide l'eau distillée de l'*anemone pratensis* et l'on maintient le contact pendant quelques heures, puis on sépare les deux couches et l'on soumet le chloroforme à la distillation ; le résidu, qui forme environ le huitième de la dissolution, est additionné d'alcool fort ; on chauffe et on abandonne à la cristallisation. L'anémonine se sépare alors en beaux cristaux possédant les propriétés caractéristiques de cet alcaloïde si vénéneux.

Sur les principes constituants de l'ivraie ; par MM. LUDWIG et STAHL (2). — Aux faits concernant l'ivraie (*lolium temulentum*), et que MM. Ludwig et Stahl passent soigneusement en revue, ces chimistes ajoutent le résultat de leurs pro-

(1) *Neu. Repertor.*. t. XIII, p. 559.
(2) *Arch. der Pharm.*, t. CXIX p. 56.

pres observations faites sur des graines d'ivraie venues en 1862 dans un champ d'avoine près d'Iéna.

Outre la cellulose, le gluten et l'amidon, ils y ont trouvé :

1° Une matière grasse blanche neutre, brûlant avec une flamme fuligineuse ;

2° Un acide oléagineux brûlant sans donner de la suie, et dont la dissolution alcoolique est précipitable par l'acétate de plomb ;

3° Une huile à saveur âcre, brûlant avec flamme fuligineuse et répandant une odeur d'encens ;

4° Une matière grasse huileuse à saveur âcre et amère, laquelle donne par la saponification et une précipitation par l'acide chlorhydrique, une matière blanche, rance, volatilisable à la faveur de la vapeur d'eau. L'ivraie contient une partie de cette substance à l'état de savon soluble dans l'eau.

A l'état libre, ces matières ne sont solubles que dans l'alcool et l'éther ;

5° Une autre, qui est également soluble dans l'eau, constitue une masse visqueuse jaune, d'une saveur âcre et amère qui, au contact de l'acide sulfurique affaibli et bouillant se transforme en sucre et en acides volatils ;

6° Un sucre incristallisable ;

7° De l'acide tannique verdissant les sels de fer, réduisant les sels d'argent et précipitable par la gélatine ainsi que par l'acétate de plomb ; avec l'acide sulfurique affaibli, il donne lieu à du sucre ;

8° Un acide semblable au métapectique.

L'extrait aqueux contenait :

9° Du sulfate de potasse,

10° Des substances résineuses.

Suivant les auteurs, le principe actif de l'ivraie réside dans les huiles âcres ainsi que dans le principe amer mentionné sous le numéro 5.

J. Nicklès.

Erratum dans le numéro précédent, page 216.

Au lieu de AzH^4O, *lisez* ; $AzHg^4O$.

Étude sur les causes de la solidification du baume de copahu par la chaux et la magnésie.

Par M. Z. Roussin.

Les causes véritables de la solidification du baume de copahu sous l'influence de la chaux et surtout de la magnésie sont encore inconnues. Tout le monde sait qu'il n'est pas rare de rencontrer tels échantillons de ce produit, d'une pureté incontestable, qui refusent de se solidifier non-seulement avec $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée, quantité prescrite par le Codex, mais même avec des proportions de cet oxyde beaucoup plus considérables. En revanche, tels baumes de copahu, d'apparence, d'odeur et de pureté très-équivoques, se solidifient avec une remarquable facilité. Il y a plus : tel échantillon de copahu, solidifiable entre les mains de l'expéditeur, cesse de l'être entre les mains du pharmacien qui le reçoit, et nous pourrions citer le cas plus bizarre encore en apparence de tel produit qui, essayé à quelques mois d'intervalle par le même praticien, s'est comporté de deux manières différentes.

Ces variations ont de tout temps sollicité l'attention des divers pharmacologistes : tour à tour attribuées à l'état ancien ou récent des baumes, à l'époque de la récolte, à la maturité des arbres, au séjour des copahus à l'air, à la proportion relative de la résine et de l'huile volatile, à la présence de l'huile grasse fixe, elles demeurent encore inexpliquées dans l'état actuel de nos connaissances.

Les expériences qui suivent ont été entreprises dans le but d'éclairer ce point encore obscur de la pharmacie et de la matière médicale. Nous avons la confiance qu'elles jetteront quelque lumière sur cette question.

Dans le courant de l'année 1859, le baume de copahu destiné au service de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce refusa totalement de se solidifier par son mélange avec $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée. La proportion de magnésie put être portée jusqu'au huitième sans produire de meilleurs résultats. Dans la pensée

que nous serions plus heureux par l'emploi de la chaux, recommandée déjà à plusieurs reprises par quelques pharmaciens, nous fîmes pulvériser et passer au tamis de soie de la chaux vive que nous conservâmes dans des flacons parfaitement bouchés.

Un kilogramme de copahu fut intimement mélangé avec 84 grammes de cette poudre de chaux vive (soit $\frac{1}{12}$, proportion chimiquement équivalente à $\frac{1}{16}$ de magnésie), et le mélange abandonné à lui-même dans une petite terrine vernissée recouverte de papier. Au bout de huit jours, le baume de copahu, bien qu'agité chaque jour à plusieurs reprises, n'avait rien perdu de sa fluidité. Abandonné à lui-même pendant quarante cinq jours, ce mélange n'éprouva pas même un commencement de solidification; la chaux pulvérisée se sépara peu à peu du baume résineux fluide et gagna le fond du vase.

Cette expérience, répétée à plusieurs reprises avec divers échantillons de copahu, a constamment donné les mêmes résultats. Reprise enfin une dernière fois dans les mêmes conditions au mois de janvier dernier, elle a encore fourni le même résultat négatif, malgré une élévation artificielle de température.

La solidification du copahu n'ayant pu s'effectuer dans ces conditions, nous remplaçâmes la chaux vive par de l'hydrate de chaux sec et pulvérulent. A cet effet, 1 kilogramme du copahu précédent, qui avait refusé de se solidifier par la chaux vive, fut mélangé avec 112 grammes d'hydrate de chaux sec (proportion correspondant à 84 grammes de chaux vive). Le résultat fut tout différent : la combinaison de la résine du copahu avec la chaux s'effectua en quelques heures; mais le plus simple examen du résultat définitif nous prouva bientôt qu'une solidification opérée dans ces conditions ne réalisait pas complétement le problème pratique. Le résinate de chaux formé était cristallin, compacte, divisé en petits morceaux isolés, grenus, sans adhérence entre eux, durs et translucides, nageant dans un liquide formé en grande partie d'huile volatile de copahu qui naturellement n'avait pris aucune part à la combinaison et que les cristaux de résinate avaient comme exprimée de la masse solide.

En agitant d'une manière à peu près continue le mélange de copahu et d'hydrate de chaux, on remédie partiellement à cette

séparation des portions liquides et l'on répartit plus uniformément toute la solidification. Outre que cette manœuvre est longue et fatigante, elle ne fournit encore que de médiocres résultats, et nous dûmes chercher dans un autre mode d'opération la solution du problème.

C'est alors que nous pensâmes à produire l'hydrate de chaux au sein même du mélange de chaux vive et de baume de copahu. On peut y parvenir de deux manières différentes : 1° soit en mélangeant préalablement dans un large mortier le copahu destiné à la solidification avec une quantité d'eau égale au tiers du poids de la chaux à employer et mélangeant ensuite très-intimement à la masse $\frac{1}{16}$ de chaux vive; 2° soit en mélangeant d'abord au copahu $\frac{1}{16}$ de son poids de chaux vive, puis ajoutant peu à peu et mélangeant par une vive agitation une quantité d'eau égale au tiers du poids de la chaux. De ces deux procédés, c'est le dernier que nous avons définitivement adopté ; il donne les résultats les plus constants et les plus heureux, à la seule condition que la chaux vive soit de la variété dite *chaux grasse* et réduite en poudre fine.

Depuis près de six ans à l'hôpital du Val-de-Grâce et depuis dix-huit mois à l'hôpital du Gros-Caillou, les vénériens traités dans ces deux établissements militaires n'ont pas reçu de baume de copahu solidifié par un autre procédé, et les divers médecins traitants qui se sont succédé dans ces services n'ont, de leur propre aveu, observé aucune différence thérapeutique entre l'ancien et le nouveau mode de solidification.

Les expériences qui précèdent mettent hors de doute la nécessité de l'intervention de l'eau pour opérer la combinaison de la résine du baume de copahu avec la chaux. Ce résultat n'a rien qui doive surprendre ; il rentre dans les conditions ordinaires de la combinaison des acides avec les bases.

Ce premier fait établi, restait à expliquer les irrégularités observées dans la solidification du baume de copahu par la magnésie calcinée. Guidé par les résultats précédents, nous fûmes porté à croire, dès le début de ces nouvelles recherches, que les variations constatées devaient tenir aux quantités variables d'eau renfermées dans le baume de copahu lui-même ainsi que dans la magnésie calcinée dont on fait usage. Notre premier

soin fut donc de rechercher si ces deux produits renfermaient ordinairement de l'eau et, pour établir des expériences précises, de les déshydrater complétement.

Divers échantillons de baume de copahu, exactement pesés, furent placés dans de petites capsules et des verres de montre, puis exposés sous une cloche à côté de fragments de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse desséchés. Au bout de quelques jours ils avaient perdu une petite partie de leur poids. Mais cette perte était inégale; les uns perdaient peu, tandis que d'autres perdaient beaucoup. Au bout d'un certain temps la déshydratation paraît être complète, car les capsules ne perdent plus sensiblement de leur poids. A moins d'opérer sur de très-petites quantités de baume de copahu et de les étaler sur une large surface, la déshydratation pratiquée dans ces conditions est toujours fort longue. Pour obtenir anhydre une assez grande masse de baume de copahu, il est préférable d'opérer de la manière suivante : On introduit dans un flacon aux deux tiers plein de baume de copahu une certaine quantité de fragments menus de carbonate de potasse ou de chlorure de calcium, et l'on agite vivement. Au bout de quelques jours de contact et d'une agitation fréquente, on exprime la masse sur un linge sec et très-serré et l'on recueille dans un flacon sec le produit ainsi obtenu. En opérant dans une étuve chauffée à 25 ou 30 degrés et en faisant usage d'un entonnoir couvert, on peut même filtrer le baume de copahu au papier pour l'avoir absolument limpide.

Tous les échantillons commerciaux de magnésie calcinée que nous avons essayés renfermaient, outre des quantités variables d'acide carbonique, des proportions plus ou moins considérables d'eau. L'essai est des plus faciles : il suffit d'introduire dans un tube fermé par un bout, long et étroit, environ 50 centigrammes de la magnésie calcinée à essayer et de chauffer à la lampe à alcool. Au bout de quelques instants, il se dépose à quelques centimètres de la partie chauffée de nombreuses gouttelettes d'eau, adhérentes à la paroi interne du tube. Lorsque la quantité d'eau ainsi condensée ne paraît plus augmenter, si l'on ferme à la lampe l'autre extrémité du tube et qu'on l'abandonne ensuite au repos, on remarque que l'eau condensée est peu

à peu et complétement réabsorbée par la magnésie et disparaît au bout d'environ vingt-quatre ou quarante-huit heures. Dans plusieurs déterminations numériques, nous avons trouvé depuis 3 jusqu'à 16 pour 100 d'eau dans divers échantillons de magnésie calcinée. Nous nous sommes en outre assuré directement que la magnésie parfaitement anhydre absorbe la vapeur d'eau de l'atmosphère d'une manière continue et que cette absorption précède même celle de l'acide carbonique; plusieurs observateurs ont déjà fait, du reste, cette dernière remarque.

Pour préparer une certaine quantité de magnésie anhydre, nous avons introduit dans un creuset de platine 50 grammes de magnésie calcinée ordinaire et nous l'avons soumise à l'action prolongée d'une lampe à alcool jusqu'à ce qu'une petite portion de la matière, puisée dans le creuset lui-même et essayée dans un tube fermé par un bout, ne dégageât plus une trace d'eau. Après le refroidissement du creuset sous une cloche, on introduit avec rapidité la magnésie dans un flacon très-sec à large ouverture et fermé par un bouchon de verre exactement rodé.

Toutes les expériences qui suivent ont été faites avec les deux matières précédentes :

1re *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu privé d'eau, après avoir été triturés dans un mortier sec avec 2 gram. de magnésie anhydre, ont été versés dans un flacon bouché à l'émeri. Au bout d'un mois presque toute la magnésie avait gagné le fond du flacon, et le copahu n'avait pas sensiblement perdu sa fluidité.

2e *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu privé d'eau ont été triturés dans un mortier sec avec 2 grammes de magnésie calcinée, maintenue préalablement pendant quinze jours sous une cloche humide. Le mélange introduit dans un flacon bouché se solidifia en l'espace de quarante-huit heures. La solidification augmenta un peu avec le temps, mais n'atteignit cependant pas la consistance pilulaire.

3e *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu desséché furent d'abord exposés sous une cloche, pendant quinze jours, à côté de verres de montre remplis d'eau, puis triturés dans un mortier avec 2 grammes de magnésie calcinée exposée, durant le même temps, sous la même cloche. Le mélange introduit

dans un flacon était solidifié le lendemain. Au bout de huit jours la consistance était suffisante pour que la masse pût être roulée en pilules.

4e *Expérience.* — 2 grammes de magnésie calcinée, introduits dans une petite capsule de verre, furent réduits en bouillie claire avec quelques grammes d'eau distillée, puis exposés sous une cloche de verre à côté de fragments de chlorure de calcium jusqu'à dessiccation complète. La poudre qui en résulta fut triturée dans un mortier avec 32 grammes de baume de copahu privé d'eau : le mélange introduit dans un flacon bouché se solidifia en quelques jours.

5e *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu privé d'eau furent d'abord triturés dans un mortier avec dix gouttes d'eau distillée, puis mélangés avec 2 grammes de magnésie calcinée anhydre. Le mélange versé dans un flacon était solidifié le lendemain, et dès le troisième jour avait acquis une consistance pilulaire très-ferme.

6e *Expérience.* — L'expérience précédente nous ayant fourni un excellent résultat, nous avons pris 500 grammes de baume de copahu privé d'eau que nous avons introduit dans un flacon à large ouverture avec 25 grammes d'eau. Après une agitation très-vive, prolongée pendant quelques minutes, nous avons porté le flacon bouché dans une étuve chauffée à + 30, afin d'augmenter la fluidité du mélange et de permettre à toute l'eau excédante de se séparer du copahu et de gagner le fond du vase. Le copahu qui surnage est décanté ensuite avec précaution dans un autre flacon. De limpide qu'il était avant, il est devenu trouble par l'interposition de très-fines gouttelettes d'eau et peut-être aussi par suite de l'hydratation de la résine elle-même dont la solubilité dans l'essence serait ainsi modifiée. Quoi qu'il en soit, le baume de copahu privé d'eau, et conséquemment inapte à se solidifier, après avoir été traité de la sorte, a acquis la propriété de se solidifier en vingt-quatre heures après son mélange avec la magnésie calcinée anhydre.

Tous les échantillons de baume de copahu que nous avons essayés, quelle que fût leur aptitude primitive à la solidification, étant hydratés par ce procédé, deviennent solidifiables en l'espace de quelques jours par leur mélange avec $\frac{1}{16}$ de magnésie

calcinée. C'est le moyen le plus sûr et le plus rapide de rendre immédiatement solidifiables de grandes masses de copahu.

Nous avons voulu contrôler les résultats précédents par quelques expériences décisives. A cet effet nous avons pris deux échantillons de copahu, reconnus, l'un comme très-aisément solidifiable et l'autre comme rebelle à la solidification.

Le copahu dit solidifiable, agité pendant quelques jours avec du chlorure de calcium réduit en poudre grossière, puis filtré, ne se solidifia plus lorsqu'on le mélangea avec $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée anhydre. Au bout d'un mois le mélange n'avait pas sensiblement perdu de sa fluidité, et la presque totalité de la magnésie avait gagné le fond du vase. Par son agitation préalable avec quelques grammes d'eau, ce copahu desséché reprit toute son aptitude primitive à la solidification.

L'expérience inverse réussit tout aussi complétement avec le baume de copahu reconnu non solidifiable. Il a suffi de l'agiter dans un flacon avec un petit excès d'eau, de décanter ensuite le liquide surnageant pour provoquer du jour au lendemain une complète solidification après le mélange de $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée. Déshydraté de nouveau par son agitation avec des fragments de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse desséchés, le copahu hydraté artificiellement reprit son inertie primitive au contact de la magnésie calcinée anhydre.

Les conclusions des expériences précédentes découlent d'elles-mêmes, et nous les résumons dans les lignes suivantes :

L'intervention de l'eau est nécessaire pour déterminer la combinaison de la résine du baume de copahu avec les oxydes métalliques et notamment avec la chaux et la magnésie. Si le copahu et la magnésie employés sont tous les deux anhydres, toute solidification devient impossible. Si ces deux corps ou seulement l'un d'eux contiennent la proportion d'eau nécessaire pour hydrater complétement la magnésie, la solidification se produit. Si la proportion d'eau est insuffisante, la solidification sera incomplète.

On comprend dès lors très-aisément les variations bizarres et inexplicables observées jusqu'à ce jour dans la solidification des divers échantillons du baume de copahu et souvent du même échantillon essayé avec deux magnésies différentes. Tel baume

de copahu, naturellement privé d'eau, ne se solidifiera qu'avec de la magnésie calcinée ancienne, conservée dans un lieu humide et dans des flacons mal bouchés : il résistera, au contraire, à toute tentative de solidification si l'on fait usage de magnésie anhydre. Tel autre échantillon, naturellement mais incomplétement hydraté, prendra seulement une consistance pâteuse avec de la magnésie anhydre et ne parviendra à une consistance pilulaire que par l'emploi d'une magnésie calcinée, partiellement ou complétement hydratée. Si l'hydratation naturelle du copahu est complète, il se solidifiera avec tous les échantillons de magnésie calcinée, pourvu cependant que celle-ci ne soit pas carbonatée par un trop long séjour à l'air.

Au point de vue de la pharmacie pratique, le meilleur procédé pour rendre le baume de copahu apte à la solidification consiste à l'agiter quelque temps avec un vingtième environ de son poids d'eau, à laisser déposer complétement (1) l'eau excédante en maintenant le vase pendant quelques jours dans un lieu chaud, puis à décanter et conserver le baume surnageant. $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée anhydre solidifie le baume ainsi hydraté en l'espace de quelques jours et souvent de vingt-quatre heures.

Sur l'existence du perchlorure de manganèse et de ses congénères, du brome et de l'iode.

Par M. J. Nicklès.

Présenté à l'Académie des sciences le 6 mars 1865.

En traitant du peroxyde de manganèse par de l'acide chlorhydrique, on obtient du chlore libre en vertu de l'équation

$$Mn\,O^2 + 2ClH = 2HO + Mn\,Cl + Cl \quad (1).$$

D'habitude, les traités ajoutent que la moitié du chlore se dégage parce que le composé correspondant au peroxyde de

(1) Il est nécessaire que cette séparation soit aussi complète que possible, car nous avons remarqué qu'un excès considérable d'eau laisse au mélange solidifié une certaine viscosité.

manganèse, c'est-à-dire le bichlorure ou perchlorure $Mn Cl^2$, n'existe pas, car, s'il en était autrement, on aurait l'équation

$$Mn O^2 + 2ClH = 2HO + Mn Cl^2, \quad (2)$$

et par conséquent, point de chlore libre.

Le but de ce travail est de faire voir que ce perchlorure peut être réellement obtenu, et qu'il en est de même de ses congénères du brome et de l'iode, sinon du fluor.

Ayant reconnu antérieurement que si l'eau détruit sans peine certains composés métalliques perchlorés, perbromés, etc. (1), l'éther leur donne, au contraire, de la stabilité, j'ai vu dans ce fait la possibilité d'obtenir les composés haloïdes correspondant aux peroxydes et de remplir ainsi dans le groupe des chloroïdes une lacune que la théorie a à peine essayé de combler.

On peut y arriver de deux manières, soit en traitant par un courant de chlore sec (quand il s'agit de perchlorures), le protochlorure de manganèse, par exemple, placé dans de l'éther anhydre, soit en attaquant par du gaz chlorhydrique desséché, le peroxyde de manganèse en présence de l'éther ou d'un alcool anhydre.

Le choix du liquide n'est pas indifférent, car il doit être susceptible de dissoudre le composé que l'on cherche; aussi tous les perchlorures ne prennent pas naissance dans l'éther : $Pb Cl^2$ est dans ce cas.

Le procédé par le chlore est peu expéditif; il demande un contact prolongé entre le peroxyde et l'éther chargé de chlore et ne donne, en définitive, qu'un liquide vert clair, chargé de produits organiques chlorés et ne contenant que peu de manganèse. On réussit mieux avec un liquide tel que l'alcool amylique qui dissout le protochlorure de manganèse, mais, dans ce cas même, le résultat n'est pas net, et une grande partie du

---

(1) Consulter mon mémoire sur « les éthers halométalliques du thallium » dans la *Revue des Sociétés savantes* du 15 avril 1864, p. 273; mon mémoire « sur les éthers chloro et bromométalliques du thallium » dans *Journ. de pharm. et de chim.*, 4 série, t. I, p. 24 et *Mémoires de l'Acad. de Stanislas*, année 1864.



protochlorure dissous est précipité par l'acide chlorhydrique produit.

Plus simple est le procédé par le gaz chlorhydrique; il suffit même d'agiter dans un tube un peu de peroxyde de manganèse avec de l'éther saturé de gaz ClH, pour obtenir à l'instant même, un liquide d'un beau vert renfermant le composé en question. C'est une expérience de cours. Elle réussit dans tous les cas et surtout quand on a soin de rafraîchir le vase. Mais veut-on avoir une certaine quantité de ce corps, il convient de faire arriver le gaz chlorhydrique sec dans le mélange de peroxyde et d'éther convenablement refroidi. Le produit, de couleur verte, est très-altérable et émet du gaz chlorhydrique. Le phosphore le décolore en donnant lieu à du protochlorure de manganèse; de même aussi les gaz sulfureux et sulfhydrique, la limaille de fer ou celle de zinc, l'antimoine en poudre ou le sulfure d'antimoine : ce dernier occasionne, de plus, un dégagement d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb donne du soufre libre, les iodures alcalins abandonnent de l'iode, et les matières colorantes organiques telles que l'indigo en sont rapidement anéanties.

L'eau employée dans une certaine proportion le décompose en régénérant le peroxyde de manganèse; toutefois son action est moins prompte en présence de l'acide chlorhydrique et ne s'effectue alors que moyennant un supplément d'eau.

Le perchlorure de manganèse est insoluble dans le sulfure de carbone.

Il se détruit rapidement en présence, non-seulement, des alcalis, mais même des chlorures alcalins, et ne manifeste aucune tendance à s'unir avec eux, ce qui permet de soupçonner l'existence de composés chloromanganiques, correspondant aux acides du manganèse.

L'éther le dissout et affecte alors une série de teintes rappelant le caméléon. Il faut beaucoup d'éther pour que le liquide devienne transparent; sa couleur est alors d'un beau violet. Avec moins d'éther, la coloration est tellement foncée qu'on ne voit plus à travers, même quand on opère avec un tube mince; toutefois, en y regardant de près, on reconnaît que l'éther ne dissout pas intégralement le tout en toutes proportions, comme

on le pourrait inférer de ce qui est dit dans ma note aux *Comptes rendus* (t. LX, p. 480).

Une petite quantité d'eau est supportée par lui sans altération; avec une proportion plus grande il brunit, et puis, à mesure que l'eau arrive, la dissolution, d'abord limpide, se trouble en donnant lieu à un précité brun formé de peroxyde contenant plus ou moins de sesquioxyde.

Se fondant sur l'action que l'eau exerce sur certains chlorures ou bromures d'ordre supérieur, on pourrait voir un oxychlorure dans ce précipité. La vérification que j'ai faite de cette vue ne me permet pas de la partager à moins d'admettre que ledit oxychlorure est tellement peu stable qu'il se détruit au moindre lavage.

Le perchlorure de manganèse tel que je l'ai obtenu, contient toujours de l'éther et les éléments de l'eau. J'ai fait bien des tentatives pour isoler ce composé si altérable; peine perdue! le perchlorure se réduit dès qu'on lui enlève l'eau et l'éther et il se dépose des cristaux de protochlorure de manganèse.

Les seuls agents qui lui donnent quelque stabilité sont ceux-là aussi qui en communiquent à l'eau oxygénée; savoir les acides et l'éther.

Les combinaisons qu'il forme avec ce dernier varient singulièrement par leur composition; j'en ai analysé un grand nombre; l'une des plus simples est la suivante, elle cadre assez bien avec la formule

$$Mn\,Cl^2 + 12\,(C^4H^5O) + 2HO.$$

Je l'ai obtenue avec du peroxyde natif (pyrolusite) préalablement réduit en poudre, puis séché à 100° C. Elle contenait un peu d'oxyde de fer qui a tout naturellement pris part à la réaction.

Après l'avoir introduit dans un ballon contenant un peu d'éther et plongeant dans de la glace, on fit arriver un courant de gaz chlorhydrique sec et l'on agita de temps en temps jusqu'à ce que le gaz s'échappât sans être absorbé. On filtra rapidement dans un ballon refroidi et du produit on fit deux parts: l'une destinée au dosage des éléments minéraux, l'autre à l'analyse organique. La pesée de la première fut faite en vase clos; celle

de la seconde fut effectuée dans de petites boules de verre comme d'habitude.

Voici, d'ailleurs, le détail des précautions à prendre pour analyser ce liquide fumant, si enclin à perdre du gaz chlorhydrique alors même qu'il ne contient pas de ce dernier à l'état de liberté.

Dosage des éléments minéraux.

Le ballon à fond plat employé pour la pesée est fermé par un bouchon de liége traversé par un tube allant jusqu'au fond. Quand la pesée est faite, on replace l'appareil dans un mélange réfrigérant et l'on ajoute quelques gouttes d'eau par le tube plongeant. On agite et l'on ne remet de l'eau que quand le ballon a repris la température du milieu glacé, ce qui se fait sans retard. On complète la dose d'eau nécessaire, puis on ajoute du carbonate de soude exempt de chlore; enfin on chauffe jusqu'à ébullition, après quoi l'on filtre sur du papier exempt de cendres et on calcine afin de réduire le manganèse à l'état de Mn^3O^4 pour le doser en cet état.

Les eaux mères contiennent tout le chlore; on neutralise par de l'acide azotique pur et l'on dose à l'état de chlorure d'argent.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Les petites boules étant tarées, on les remplit aussitôt avec du liquide contenu dans un verre à pied entouré de glace lorsqu'on n'opère pas en temps d'hiver. Tout doit être disposé pour pouvoir immédiatement garnir le tube à combustion et procéder à l'analyse, car si l'on donne au liquide le temps de s'altérer, il devient le foyer d'une abondante émission de gaz chlorhydrique qu'il n'est plus possible de maîtriser, lorsqu'on brise la pointe des boules au moment où il s'agit de les introduire dans le tube. La combustion, qui se fait avec du chromate de plomb, doit être conduite avec toute la prudence que nécessite l'analyse d'un liquide ayant la volatilité de l'éther hydrique.

Voici les résultats obtenus avec le perchlorure susdit :

0,285 ont donné	Cl Ag	0,145 = 0,035 Cl	= 12,28 %
1,391 —	$Mn^3 O^4$	0,118 = 0,085 Mn	= 4,27 %
0,636 —	CO^2	1,190 = 0,324 C	= 50,94 %
	HO	0,618 = 0,068 H	= 10,69 %

Rapprochant ces résultats et tenant compte de la présence d'un peu de sesquichlorure de fer, on arrive à la formule

$$Mn\,Cl^2 + 12\,(C^4 H^5 O),\,2\,HO.$$

En effet,

	Calculé.		Trouvé.
Cl^2.	71	12,66	12,28
Mn.	27,5	4,88	4,27
C^{48}.	288	51,42	50,94
H^{62}.	62	11,06	10,69
O^{14}.	112	»	»
	560,5		

Je n'ai pu obtenir une seconde fois la même combinaison. Toujours les résultats varient avec le peroxyde pur aussi bien qu'avec la pyrolusite; toutefois, ils pivotent autour de la formule qui vient d'être indiquée.

De cette tendance à former des combinaisons variées, faut-il conclure que le composé dont on vient de donner la formule n'est qu'un mélange? Je ne le pense pas; au contraire, je le considère comme défini. En effet, ce ne peut être une simple dissolution dans l'éther, car si l'on traite du peroxyde de manganèse par de l'eau saturée de gaz chlorhydrique, on obtient un liquide *brun* qui *verdit* en présence de l'éther anhydre, engendrant ainsi un produit semblable au précédent et donnant, par suite, lieu à du peroxyde de manganèse lorsqu'on le décompose par l'eau (1).

De nombreuses analyses me permettent de l'affirmer, bien que la composition du produit obtenu dans ce cas ne soit pas identique à la précédente et que l'eau s'y trouve, cette fois, en assez forte proportion de même que l'acide chlorhydrique libre.

(1) L'éther ou l'alcool saturés de gaz ClH ne sont pas seuls aptes à produire cette curieuse réaction.

L'éther chloroborique et son congénère du brome se comportent de même, bien qu'ils soient exempts d'acide libre. (V. *Compt. rend.* t. LX, p. 800.)

J'ajoute que, grâce à ce dernier, le liquide a acquis quelque stabilité et qu'il s'épaissit à mesure qu'il fixe de l'éther.

Pour se troubler en donnant lieu à du peroxyde, il exige beaucoup plus d'eau que n'en demande un perchlorure exempt d'acide chlorhydrique libre.

S'il s'agit d'en faire l'analyse, on n'a pas besoin d'attendre que le trouble se soit déclaré; après avoir ajouté assez d'eau pour amener la coloration brune, on n'a plus qu'à introduire, de temps à autre, du carbonate de soude en morceaux pour déterminer la décomposition voulue; on achève celle-ci en faisant bouillir pendant quelques instants.

Perbromure de manganèse $Mn\,Br^2$.

Le perbromure de manganèse partage, en général, les propriétés du perchlorure et se prépare comme lui, en sorte que nous pourrons être bref. Le liquide éthéré est de couleur verte à moins qu'il n'ait été obtenu avec du peroxyde natif ou ferrugineux; dans ce cas il est jaune foncé à cause du sesquibromure de fer qui a pris naissance et qui se forme plus vite que le composé manganique, l'acide bromhydrique, portant, de préférence, son action sur l'oxyde de fer.

Le perbromure de manganèse est moins stable que le perchlorure de ce métal; toutefois il se conserve assez bien en présence d'un excès d'acide bromhydrique et admet, comme lui, une certaine quantité d'eau avant de se décomposer.

Il fixe de l'éther en proportions très-variables, et jusqu'ici, je n'ai pu obtenir de composé nettement défini. Le seul fait qui se dégage de mes analyses, c'est que ces liquides renferment le brome et le manganèse dans les rapports de 85:14, c'est-à-dire sensiblement:

$$Br^2:Mn.$$

Le composé éthéré se dissout dans une grande quantité d'éther anhydre et y éprouve, comme ses congénères, les changements de couleur qui rappellent le caméléon. La couleur violette qui se produit en dernier lieu persiste pendant quelque temps.

Ce jeu de couleurs se manifeste également avec du perbromure obtenu en traitant le peroxyde de manganèse à froid, par

de l'acide bromhydrique en dissolution saturée. Le liquide s'épaissit à mesure que l'éther arrive ; la coloration qui se produit d'abord est très-riche ; elle est bien plus persistante qu'elle ne l'est quand on n'a pas employé un excès d'acide.

Periodure de manganèse Mn I².

C'est un liquide vert contenant de l'éther et les éléments de l'eau tout comme les précédents et partageant leurs propriétés les plus caractéristiques. Il ne bleuit pas le papier amidonné quand il est sec, mais la couleur bleue se développe dès qu'on fait intervenir l'eau.

Je n'ai pu obtenir ce liquide vert au moyen de l'acide iodhydrique fumant et du peroxyde de manganèse en poudre ; qu'on ajoute ou non de l'éther, le liquide rougit, car il se sépare de l'iode.

Le periodure de manganèse craint donc l'eau bien plus que ne le font ses congénères du brome et du chlore ; il se comporte en ceci comme l'acide iodothallique (*Mém. de l'Acad. de Stanislas* 1864 et *Journ. de pharm. et de chim.*, 4 série, t. I, p. 32) qui, lui aussi, est moins stable que ne le sont ses congénères haloïdes.

La présence d'un iodure alcalin n'augmente pas sa stabilité à en juger par une expérience dans laquelle de l'eau saturée de gaz iodhydrique et d'iodure de potassium a été traitée par du peroxyde de manganèse ; la dissolution est devenue rouge à la faveur d'une certaine quantité d'iode qui a été mise en liberté.

Composés correspondant au sesquioxyde Mn^2O^3.

Ils se préparent avec l'oxyde Mn^3O^4 obtenu en calcinant le carbonate de manganèse au contact de l'air. Très-ressemblants aux précédents, ils forment comme eux, avec l'éther ou l'alcool, des combinaisons vertes capables de changer de couleur en offrant comme eux successivement les reflets du caméléon. De même aussi ils s'échauffent en présence de l'eau en donnant d'abord une dissolution brune, limpide, laquelle, en présence d'une plus grande quantité d'eau, se remplit de flocons bruns d'oxyde de manganèse.

Ils sont insolubles dans le sulfure de carbone, se décolorent au contact du chlorhydrate ou du bromhydrate d'ammoniaque en dissolution saturée, et s'altèrent également en présence du bichlorure de mercure en dissolution dans l'éther anhydre.

Avec les alcools déshydratés, ces liquides changent de couleur en se dissolvant.

Comme ils sont très-altérables, on ne saurait songer à les purifier ; ici encore il en est comme des précédents auxquels ils ressemblent sous tant de rapports.

De même qu'eux, sinon plus facilement encore, ils prennent naissance quand on traite de l'oxyde manganosomanganique par l'un des éthers halo-boriques dont il a été question plus haut.

Sesquichlorure de manganèse Mn^2Cl^3.

Il a été préparé avec de l'oxyde Mn^3O^4, obtenu par la calcination du carbonate de manganèse. C'est un liquide vert, insoluble dans le sulfure de carbone. Peu d'eau n'en modifie pas sensiblement la couleur, mais une proportion plus grande occasionne une coloration brune. Avec le chloroforme, la couleur verte disparaît peu à peu, en même temps qu'il se produit un précipité cristallin de protochlorure de manganèse. Il se décolore également en présence du sel ammoniac en dissolution saturée. La dissolution brune qu'il donne avec l'acide chlorhydrique à saturation verdit en présence de l'éther anhydre; ce composé vert se maintient pendant quelque temps; un grand excès d'éther en dissout une partie en passant par une série de colorations qui rappellent le caméléon.

Avec les alcools, le chlorure $Cl^3 Mn^2$ se comporte en général comme avec l'éther. J'ai analysé la dissolution dans l'alcool amylique, elle contient de l'acide chlorhydrique en excès. Il est probable que l'opération a été interrompue avant que l'absorption fût complète.

Deux opérations successives m'ont donné des résultats cadrant assez bien avec les formules suivantes :

$$Mn^2 Cl^3 + 6 (C^{10} H^{12} O^2) + 3 ClH + 2HO.$$
$$Mn^2 Cl^3 + 2 (C^{10} H^{12} O^2) + ClH + 8HO.$$

Ce sont des liquides verts, facilement réduits par l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfureux.

Sesquibromure de manganèse Mn^2Br^3.

On ne trouve dans les auteurs aucune donnée positive sur ce composé, dont l'existence est depuis longtemps entrevue par la théorie. Ce que j'ai à en dire se calque sur le sesquichlorure. C'est un liquide vert qui se prépare comme lui, à cela près que si le sesquioxyde employé est ferrifère, c'est l'oxyde de fer qui entre le premier en jeu, ce qui peut alors donner lieu à un liquide éthéré, jaune brun, insoluble dans l'éther anhydre, au fond duquel il se réunit sous la forme d'une couche huileuse.

Cette matière perd de l'éther par la chaleur sans que le chlorure en soit altéré, car après avoir été évaporée à siccité, elle n'a pas perdu la propriété de former un éther bromométallique, insoluble dans l'éther anhydre. Il y a peut-être là le germe d'un procédé de séparation du fer d'avec le manganèse.

Dès le début de ces recherches, j'ai fait l'analyse du sesquibromure de manganèse en opérant sur un liquide qui avait été préparé avec du peroxyde et du bromhydrique qui n'était pas tout à fait pur; je n'ai reconnu qu'après coup que le perchlorure avait passé à l'état de sesquichlorure.

$8^{gr},443$ de liquide éthéré ont donné lieu à

$Mn^3O^4 = 0^{gr},316 = 0,227\ Mn = 2,688\ \%$
$Br\ Ag = 2,214 = 0,942\ Br = 11,15\ \%$
$MnBr^2$ exige 15 % de brôme
Mn^2Br^3 n'en exige que 11 %

C'est donc à ce dernier que j'avais à faire.

Le sesquibromure de manganèse se forme encore en traitant le sesquioxyde par de l'acide bromhydrique fumant et bien refroidi; ajoutant ensuite de l'éther anhydre, on obtient un liquide vert, éthéré, comme nous en connaissons maintenant.

Pareille combinaison verte prend naissance en mettant de l'oxyde manganoso manganique en contact avec de l'éther bromoborique même exempt d'acide bromhydrique libre.

Sesquiiodure de manganèse Mn^2I^3. *Sesquiiodure de fer* Fe^2I^3.

Préparé au moyen du sesquioxyde de manganèse, de l'éther anhydre et un courant de gaz iodhydrique sec, il constitue un liquide vert, peu stable, qui se décompose énergiquement en présence de l'iodure de potassium en dissolution aqueuse saturée. De l'iode est mis en liberté à cette occasion en même temps qu'il se précipite de l'iodure de potassium.

Le liquide vert n'agit sur le papier amidonné qu'autant que celui-ci est humide. A sec, l'action ne se manifeste qu'à la longue.

Le sesquioxyde de fer donne des résultats analogues. Toutefois le liquide obtenu n'est pas vert, mais rouge; ensuite il est bien moins stable, mais dans les premiers temps il n'est pas précipité par le prussiate rouge; plus tard cependant, il se produit un précipité bleu, bien que le liquide renferme de l'iode libre.

C'est probablement la présence simultanée de l'iode et du protoïodure de fer qui a fait rejeter par Gmelin (*Traité*, 4e édition, t. III, p. 235) l'existence du sesquiiodure de fer Fe^2I^3.

Conclusions.

Dans le tome II du *Traité de chimie* de M. Dumas (année 1828), on lit, à la page 129, ce qui suit :

« .... Mais tandis que, pour les quatre classes indiquées, nous « voyons les chlorures répéter avec une fidélité remarquable « tous les composés auxquels l'oxygène donne naissance, on ob- « serve avec étonnement que les oxydes singuliers ne présentent « jamais de chlorures correspondants par la composition ou par « les propriétés. Les oxydes singuliers, traités par l'acide hydro- « chlorique, donnent tous un dégagement de chlore et un « chlorure inférieur ou bien du peroxyde d'hydrogène et un « chlorure inférieur encore. On n'a pu d'ailleurs, par aucun « autre procédé, combiner le chlore dans la proportion qui con- « viendrait à ces sortes de corps. On arrive toujours au-dessus « ou au-dessous de cette proportion. Quelle que soit la cause de « ce phénomène, il est trop général pour que nous n'ayons pas « dû le faire remarquer.

« Ajoutons que parmi les recherches de chimie minérale « dignes d'être tentées, celles qui auraient pour objet la décou- « verte des chlorures singuliers mériteraient une attention par- « ticulière, en ce sens que de tels corps auraient sans doute des « réactions analogues à celles des oxydes correspondants, et con- « duiraient par cela même à produire un perchlorure d'hydro- « gène analogue à l'eau oxygénée. »

Quoiqu'elles remontent à près de quarante ans, ces remarques ont conservé toute leur actualité, et les traités qui portent le millésime 1865 ont pu dire avec raison « La classe des per- « chlorures n'existe pas, ou du moins on ne connaît pas encore « de chlorures de cette catégorie. » Mais par ce qui précède, on voit que cette connaissance nous est désormais acquise.

On voit aussi qu'avec les *perchlorures* il faut encore admettre l'existence des *perbromures* et celle des *periodures*, ce qui rend assez probable celle des *perfluorures*.

Quant à leur attitude à l'égard des réactifs, on peut affirmer qu'ils ne sont ni *acides*, car loin d'acquérir de la stabilité, ils se détruisent en présence des substances basiques, ni de *nature alcaline*, car ils s'unissent avec l'éther comme le font les chlorides ou chlorures acides, ni enfin, de *nature neutre*, car les acides leur donnent de la stabilité de même que l'éther.

Que par conséquent, ils méritent à tous égards le titre de « singuliers » que M. Dumas leur a imposé par avance.

Le procédé au moyen duquel je les obtiens, peut être appliqué aussi à la préparation d'autres composés haloïdes, notamment de ceux correspondant aux sesquioxydes. On en a la preuve dans ce qui précède. De même j'ai pu obtenir avec lui les composés haloïdes correspondants à l'acide borique;

Ceux répondant à l'acide arsénique et tant d'autres également inédits dont il sera question dès que j'aurai pu terminer les analyses qui s'y rapportent.

Le procédé que je fais connaître dans ce mémoire est donc bien un procédé général. Convenablement appliqué, il permettra, je l'espère, d'établir ce fait, savoir : que les différents degrès d'oxydation des métaux ont leur représentant dans le groupe des chloroïdes.

Examen chimique de l'eau d'un puisard ;

Par MM. Robinet et J. Lefort.

On a remarqué depuis longtemps que des amas d'eau, très-voisins des eaux courantes, fleuves ou rivières, offraient une composition chimique fort différente de celle des eaux de ces cours d'eau.

La même observation a été faite sur l'eau des puits creusés dans le voisinage des rivières, bien que la hauteur de l'eau dans ces réservoirs artificiels, fût évidemment influencée par la hauteur de l'eau dans la rivière.

C'est ainsi qu'à Paris on voit les puits de l'île Saint-Louis donner une eau d'aussi mauvaise qualité, que celle des puits situés à deux ou trois kilomètres du fleuve.

C'est encore ainsi qu'on a vu un puits creusé à cent mètres de la Seine, en plein sable, et soumis pendant quinze jours aux efforts de deux locomobiles qui en extrayaient 2,000 mètres cubes d'eau par vingt-quatre heures, donner encore 54 degrés hydrotimétriques, lorsque l'eau de la Seine, examinée au même moment, ne donnait que 18 degrés.

A Moulins, sur la rive droite de l'Allier, et à 100 mètres environ de la rivière, la compagnie du chemin de fer a fait établir, il y a un certain nombre d'années, un puisard d'eau pour alimenter le service de sa gare.

La compagnie avait pensé qu'elle aurait par ce moyen de l'eau de l'Allier, dont la pureté est assez remarquable.

Or, il résulte des expériences faites sur les lieux, en 1862, par l'un de nous (M. Robinet), que la machine à vapeur n'élevait pas seulement l'eau de la rivière, mais encore de l'eau douce d'infiltration des terrains sédimentaires qui bordent la rivière.

Un essai hydrotimétrique a montré que, tandis que l'eau de l'Allier marquait 7°, celle du puisard de la machine à vapeur accusait 36°.

L'objet de cette note est de faire connaître un exemple nouveau et assez curieux de cette singularité.

La ville de Nevers est située sur la rive droite de la Loire.

L'administration désirant assurer aux habitants la jouissance d'une eau toujours limpide et à une température moyenne constante, a fait diriger sur deux réservoirs les eaux de deux sources d'excellente qualité. Mais ayant reconnu bientôt que le débit de ces sources était insuffisant, l'administration a fait creuser, sur la rive gauche du fleuve, et à une centaine de mètres de la berge, un puisard destiné à recueillir les eaux de la Loire. Ces eaux, élevées par une machine à vapeur, sont envoyées dans la ville.

On avait supposé que le puisard serait alimenté par les eaux de la Loire, très-pures, comme on sait, mais souvent troublées par des limons, qui diffèrent suivant que les crues viennent de terrains silicieux ou de terrains argileux.

On espérait que l'eau trouble du fleuve en se rendant au puisard, et filtrant à travers les sables, arriverait limpide dans ce réservoir, et dans le même état aux concessionnaires de la ville.

Cette attente a été trompée. L'eau du puisard diffère beaucoup de l'eau de la Loire. Ce sont ces différences que nous nous proposons d'exposer ici, parce qu'elles nous ont paru remarquables.

L'eau du puisard n'est pas limpide; elle est troublée par une matière d'apparence ocreuse et de couleur jaune brun.

A la surface de cette eau, apparaît une couche légère d'une substance irisée.

L'eau a une saveur évidemment ferrugineuse. Elle forme dans le puisard, dans les conduits en fonte, dans les bassins des fontaines, un dépôt ayant toutes les apparences du peroxyde de fer ou du carbonate de fer.

Cette eau a été analysée trois fois. Voici les résultats de l'analyse pour 1 litre.

Acide carbonique libre, quantité variable; on en a reconnu jusqu'à 17, 5 centimètres cubes par litre.

Titre hydrotimétrique variable de 20 à 25 degrés.

Composition pour un litre.

	gram.
Carbonate de chaux	0,139
Sulfate de chaux	0,007
Oxyde de fer suspendu / Phosphate de chaux	0,060
Sulfate de potasse / — de magnésie / Chlorure de sodium / Nitrate de potasse	0,078
Matière organique azotée	0,040
	0,319

L'eau de la Loire, étudiée aux mêmes moments, a donné :

Titre hydrotimétrique. . . . . 5 à 7 degrés.

Composition pour 1 litre :

Acide carbonique libre. . . . . . . 2 à 7 cent. cubes.

	gram.		
Carbonate de chaux	0,0175	ou	0,0360
Chlorure de calcium	0,0148	—	0,0228
— de magnésium	0,0180	—	0,0180
	0,0503		0,0768

Le rapprochement de ces analyses dispense de tout commentaire. Il est évident que si le puisard est alimenté par l'eau de la Loire, celle-ci, en traversant les terres qui séparent le puisard du cours d'eau, enlève à ces terres plusieurs substances qu'elle ne contenait pas, et cela en proportions considérables.

Or, comme la distance entre le puisard et le fleuve n'est que d'une centaine de mètres, il paraît impossible d'admettre que l'eau de la Loire a pu se modifier à ce point dans un aussi court trajet.

La connaissance que nous avons acquise de la nature géologique des terrains de la contrée, ne nous a pas laissé le moindre doute sur l'origine des eaux du puisard. Elles viennent des terrains ferrugineux qui abondent sur la rive gauche de la Loire, et se chargent de nouveaux principes en traversant les alluvions tourbeuses que rencontre le fleuve dans cette partie de son cours.

Cette conclusion a été confirmée par l'analyse de l'eau de plusieurs mares, étangs, et puits voisins du puisard de la ville.

Enfin, l'analyse très-soignée du dépôt formé par l'eau du puisard, a levé tous les doutes.

Voici cette analyse pour cent parties.

Oxyde de fer	62,51
Acide humique ou ulmine	19,92
Phosphate de fer	3,01
— de manganèse	0,28
Arséniate de fer	0,22
Carbonate de chaux	1,08
— de magnésie	0,68
Alumine	2,29
Silice et sable	2,17
Eau et perte	7,84
	100,00

On reconnaît sans peine dans ces résultats les divers matériaux des minerais de fer dont la composition est si bien constatée.

Ainsi donc, voilà un réservoir d'eau artificiel, creusé à quelques mètres du lit d'un fleuve, qui se remplit d'une eau *très-minéralisée*; arrivant là, probablement de loin, influencée quant à la hauteur de l'eau, par la hauteur de celle du fleuve, et ne pouvant fournir cependant pour les usages auxquels cette eau était destinée, qu'un liquide trouble, ferrugineux et impropre à la plupart de ces usages.

Il nous a paru qu'il n'était pas sans intérêt de faire connaître un état de choses aussi singulier, et qu'assurément il était très-difficile de prévoir.

Ces exemples que l'on pourrait multiplier au besoin, montrent combien il est important, pour l'établissement des puits et des puisards le long des cours d'eau, de tenir compte de la nature des terrains environnants, et de soumettre à une analyse rigoureuse les eaux que l'on veut utiliser.

De l'arsénite de strychnine;

Par M. F. Ceresoli, pharmacien à Paris.

Lorsque pour la première fois M. le professeur Grimelli, de Modène (Italie), voulut essayer dans la thérapeutique l'arsénite de strychnine, un chimiste italien, M. Chiappero, de Turin, se chargea de le préparer. A cet effet, il faisait une solution d'a-

cide arsénieux dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et neutralisait l'acide arsénieux par la strychnine. A la rigueur, cette méthode de préparation présente une chance de réussite, si toutefois on est disposé à perdre tout le chlorhydrate de strychnine, perte qui aurait lieu à cause des lavages réitérés et prolongés qui sont nécessaires.

Quoique le chlorhydrate de strychnine jouisse d'une grande solubilité dans l'eau, il arrive cependant bien souvent que ce sel cristallise avec l'arsénite, et alors il est bien difficile de les séparer par la voie des lavages. C'est pour ce motif que le sel obtenu par M. Chiappero, et par lui appelé *arsénite de strychnine*, n'était qu'un mélange d'arsénite et de chlorhydrate de cette base.

Lorsque la thérapeutique met un corps en usage, il est nécessaire que ce corps soit bien défini, et lorsqu'il porte un nom scientifique, par lequel on désigne sa constitution chimique, il est du devoir du chimiste de ne pas s'éloigner des lois de la science qu'il cultive.

Convaincu que le sel préparé par M. Chiappero n'était qu'un mélange d'arsénite et de chlorhydrate de strychnine, et désireux d'un autre côté d'avoir un sel bien défini, je l'ai préparé par le procédé de double décomposition, procédé qui selon M. Chiappero, ne réussirait pas. A vrai dire, M. Chiappero avait essayé de décomposer l'arsénite de potasse par le chlorhydrate de strychnine, et ce procédé ne lui a pas réussi; mais si au chlorhydrate de strychnine il avait substitué le sulfate de la même base, il aurait obtenu d'un côté du sulfate de potasse, et de l'autre côté de l'arsénite de strychnine.

Quoique ces deux sels se précipitent ensemble, leur séparation n'est pas difficile, parce que l'arsénite de strychnine est parfaitement soluble dans l'alcool à + 86°, et le sulfate de potasse absolument insoluble dans ce liquide.

Voici le procédé que j'ai suivi pour obtenir l'arsénite de strychnine :

	gr.
Potasse caustique.	3,12
Acide arsénieux.	3,30
Eau distillée.	40,00

Ayant porté l'eau à l'ébullition et la potasse caustique y étant complétement dissoute, j'y ai ajouté l'acide arsénieux, qui s'est parfaitement dissous dans la solution alcaline.

D'autre part, j'ai pesé :

Acide sulfurique monohydraté, 2 grammes 65 centigrammes.

Strychnine pure cristallisée, 12 grammes.

Ayant dilué l'acide sulfurique avec 20 grammes d'eau distillée, et porté à l'ébullition, j'y ai mis la strychnine qui s'est dissoute complétement.

Les deux solutions étant faites et tenues à la température de + 40° environ, j'ai versé la solution d'arsénite de potasse dans celle de sulfate de strychnine. Il s'est produit aussitôt une masse mamelonnée, mais par l'action de la chaleur une grande partie s'est dissoute.

La liqueur a été filtrée bouillante, la partie insoluble restée sur le filtre, était presque entièrement composée de sulfate de potasse.

J'ai réduit presque à siccité le liquide filtré, et le sel obtenu a été redissous dans l'alcool absolu pour séparer complétement tout le sulfate de potasse. Le résidu de la première filtration provenant de la solution aqueuse a été lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool pour dissoudre tout le sel de strychnine.

Les deux solutions alcooliques réunies et concentrées à une douce chaleur, je les ai abandonnées à la cristallisation spontanée.

Au bout de deux jours, j'ai observé des cristaux parfaitement nets de forme cubique.

L'arsénite de strychnine cristallise en cubes, d'un blanc mat; il contient de l'eau qu'il perd au contact de l'air en devenant presque efflorescent. La chaleur le décompose complétement et laisse pour résidu un charbon noir et poreux. L'odeur qu'il développe par l'action de la chaleur est empyreumatique. Vers la fin, on obtient des vapeurs blanches denses, et l'odeur d'ail particulière à l'arsenic. Sa saveur est amère et métallique. Il est sans action sur la lumière polarisée, soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. 10 parties d'eau bouillante, ou 35 parties d'eau froide, dissolvent une partie d'arsénite de strychnine.

Ce sel analysé donne la formule suivante :

$C^{42} H^{22} Az^{2} O^{4}, As O^{3}$.

Je crois qu'un produit qui cristallise aussi régulièrement, ne tardera pas à prendre sa place parmi les corps bien définis.

Si la thérapeutique y trouvait un moyen d'action utile, la certitude du dosage que permettrait sa composition présenterait un avantage incontestable.

Note sur les tannins.

Par M. Filhol.

La question de savoir s'il existe un ou plusieurs tannins a été mise à l'étude par les membres du congrès des pharmaciens. Cette intéressante question a été discutée par plusieurs savants, et elle a été diversement résolue. Pour décider s'il y a plusieurs espèces de tannins, il faut avant tout s'entendre sur ce qu'on désigne sous le nom de *tannins*. Si l'on donne ce nom à tous les principes immédiats qui communiquent à certains végétaux la propriété de transformer en cuir les peaux des animaux, l'analyse des substances végétales avec lesquelles on peut faire du cuir conduira sans aucun doute à trouver qu'il existe plusieurs espèces de tannins parfaitement définies. En effet, les substances connues sous le nom de *quercitron* et d'*acide morintannique* ont la propriété de se combiner avec les peaux de manière à les transformer en cuir; elles précipitent la gélatine de ses dissolutions et elles donnent avec les sels de fer un précipité d'un vert ou d'un rouge foncé. Elles diffèrent des tannins de la noix de Galles en ce qu'elles sont cristallisables, tandis que celui-ci ne l'est pas, et en ce que le composé qu'elles produisent avec le sesquioxyde de fer n'est pas d'une couleur bleue. Le quercitron et l'acide morintannique sont des substances bien définies, qu'on ne saurait confondre avec l'acide tannique, et qu'on peut cependant considérer comme des tannins, si l'on accepte la définition que j'ai proposée plus haut.

Il me semblerait tout aussi rationnel d'admettre qu'il y a plusieurs tannins que d'admettre qu'il y a plusieurs matières albuminoïdes. Les diverses espèces qui constitueraient alors le groupe

des tannins auraient des propriétés qui leur seraient communes (celles de tanner les peaux, de précipiter la gelatine de ses dissolutions), et des propriétés particulières à chacune d'elles.

Je me propose de publier ultérieurement les observations que je rassemble depuis longtemps sur ce sujet.

De l'influence du plâtrage sur la composition des vins,

Par M G. Chancel.

Une Commission dont je faisais partie fut chargée en 1854, par la chambre de commerce de Montpellier, d'étudier l'importante question du plâtrage des vins. Les résultats de nos recherches ont fait l'objet d'un rapport rendu public (1), et nos conclusions viennent d'être reproduites, en ce qu'elles ont d'essentiel, dans un travail récemment communiqué à l'académie par MM. Bussy et Buignet (2). Ces travaux ayant eu pour unique objet l'examen de l'action du plâtre sur le vin ou sur de l'eau alcoolisée saturée de tartre, à la température ordinaire, sont loin de suffire pour expliquer comment les choses se passent en réalité, dans la pratique : là, en effet, le plâtre est ajouté à la vendange en saupoudrant le raisin au moment du foulage et se trouve ainsi appelé à réagir pendant toutes les phases de la fermentation.

Je poursuis depuis plusieurs années des recherches sur la constitution chimique des vins et les phénomènes de la vinification. Je crois devoir en extraire, aujourd'hui, à cause de leur actualité, quelques résultats relatifs à la question du plâtrage.

Le plâtre agit sur les vins de diverses manières; il importe de ne pas oublier qu'il exerce sur eux une action purement physique de défécation. Mais je me bornerai ici à citer celles de mes expériences qui démontrent à quels résultats erronés on serait conduit si l'on voulait juger la question du plâtrage, tel

---

(1) Rapport adressé à la Chambre de commerce de Montpellier, par MM. Berard, Chancel et Cauvy.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 200.

qu'il est pratiqué, d'après les données fournies par l'étude de l'action du plâtre sur les vins ou sur l'eau alcoolisée.

L'expérience démontre que la quantité de raisins du Midi qui donne 1 litre de vin contient environ 8 ou 9 grammes de tartre. Le vin obtenu ne renferme cependant que 2 grammes à $2^{gr},5$ de ce sel par litre. Une grande quantité de bitartrate reste donc dans le marc.

Pour me rendre compte des causes qui pouvaient déterminer cette différence, j'ai étudié la solubilité du bitartrate à diverses températures et dans diverses conditions. Le tableau suivant fait connaître, en grammes, la quantité de bitartrate de potasse que dissolvent par litre l'eau pure et l'eau alcoolisée à 10,5 pour 100.

Température.	Eau pure.	Eau alcoolisée.
°	gr.	gr.
0	2,44	1,41
5	3,00	1,75
10	3,70	2,12
15	4,53	2,53
20	5,53	3,05
25	6,70	3,72
30	8,05	4,60
35	9.60	5,70
40	11,30	7,00

La solubilité dans l'eau contenant une plus grande proportion d'alcool est encore plus faible. J'ajouterai que la présence dans l'eau pure d'une quantité considérable de glucose ne change pas sensiblement la solubilité du tartre.

Il est à remarquer que la quantité de bitartrate enlevé par le vin ne peut correspondre qu'à la solubilité de ce sel à la température du soutirage, laquelle est toujours inférieure à celle de 35 degrés atteinte pendant la fermentation; le vin n'en contient en effet, à ce moment, que $3^{gr},5$ environ.

Quand on met le plâtre en contact avec le vin, on le fait réagir sur un liquide simplement saturé de bitartrate de potasse; ce sel est alors transformé en tartrate neutre de chaux qui se précipite, et l'acide tartrique libre reste en dissolution, ainsi que toute la potasse à l'état de sulfate. Lorsque au contraire on ajoute le plâtre à la vendange, on le fait réagir sur une disso-

lution qui, à mesure que la réaction précédente s'effectue, peut puiser dans le marc de nouvelles quantités de tartre. Il est donc évident que les deux résultats ne sauraient être identiques. Pour me rendre compte des effets qui peuvent se produire dans des conditions si différentes, j'ai entrepris une série d'expériences directes. J'ai fait réagir un excès de sulfate de chaux sur des liquides alcoolisés saturés de bitartrate et en présence d'un excès de ce sel. Ainsi, de l'eau contenant 10 1/2 pour 100 d'alcool a été maintenue pendant trois jours à la température de 35 degrés, en présence d'un excès de sulfate de chaux et de bitartrate de potasse, puis abandonnée à 12 degrés jusqu'à ce qu'elle cessât de déposer des cristaux. Cette liqueur renfermait alors une quantité d'acide tartrique égale à 2^{gr},11 par litre. Lorsque au lieu d'opérer de cette manière je me suis borné à faire réagir le plâtre sur une solution simplement saturée de tartre à la température de 12 degrés, j'ai obtenu une liqueur qui ne contenait plus que 0^{gr},97 d'acide tartrique libre. La potasse étant toujours équivalente à l'acide tartrique mis en liberté, les quantités de sulfate de potasse que contiennent ces deux dissolutions se trouvent nécessairement dans le même rapport que les nombres donnés pour l'acide tartrique libre. On voit que les deux conditions dans lesquelles je me suis placé ne font que reproduire, l'une le plâtrage à la cuve, l'autre le plâtrage du vin fait et dépouillé. Aussi ces résultats sont-ils pleinement confirmés par les expériences suivantes. En analysant du vin dont la fermentation s'était accomplie en présence d'un excès de plâtre (1 kilogramme par hectolitre), j'ai trouvé 2^{gr},17 de potasse à l'état de sulfate et 3^{gr},50 d'acide tartrique libre. Le vin provenant des mêmes raisins fermentés sans addition de plâtre ne contenait que 0^{gr},585 de potasse à l'état de bitartrate, ce qui correspond à 1^{gr},86 seulement d'acide tartrique supposé libre. Si ce dernier vin était ultérieurement soumis à l'action du plâtre, on éliminerait la moitié de cet acide, et par conséquent le vin n'en contiendrait plus que 0^{gr},93 par litre.

Les nombres ci-dessus démontrent que l'addition d'une quantité suffisante de plâtre a pour effet de faire passer dans le vin la presque totalité de la potasse contenue dans le raisin à l'état de tartre, et d'augmenter ainsi la richesse de ce liquide en acide

tartrique. Il n'est donc pas étonnant que le vin plâtré puisse laisser déposer dans les tonneaux des quantités de tartre au moins égales à celles qu'abandonnent les vins ordinaires.

Il en résulte aussi que les marcs des vins plâtrés à haute dose doivent perdre une quantité très-considérable de potasse, conclusion qui explique ce fait, qui n'avait pas échappé à la sagacité de M. H. Marès, que ces marcs ont une bien moindre valeur comme engrais que ceux des vins peu ou point plâtrés.

Le tableau des solubilités donné plus haut ne suffit pas pour indiquer la quantité de tartre qui peut se trouver dans les vins; il faut en effet tenir compte de ce fait important que la majeure partie du bitartrate est retenue dans la pulpe du raisin, qui ne l'abandonne au liquide qu'après avoir été désagrégée ou détruite par la fermentation. L'analyse des vins blancs et des vins rosés, c'est-à-dire précisément de ceux qui n'ont point fermenté sur le marc, démontre qu'ils ne contiennent que la moitié environ du bitartrate que renferment les vins rouges restés au contact du marc pendant toute la durée de la fermentation, la comparaison portant sur des vins obtenus des mêmes raisins.

En résumé, on peut conclure que le plâtre, tel qu'il est employé dans la pratique, produit les effets suivants :

1° Il fait passer du marc dans le vin la moitié de l'acide tartrique qui sans son intervention resterait dans le marc à l'état de tartre.

2° Il augmente le degré acidimétrique du vin, en avive la couleur et en assure la stabilité.

3° Il introduit dans le vin, sous forme de sulfate, la majeure partie de la potasse qui se trouve dans le marc à l'état de bitartrate.

Dans le mémoire que je me propose de publier prochainement, on trouvera le détail de nos expériences et un grand nombre d'observations sur lesquelles sont fondées les conclusions que je viens de formuler.

Nouvelles observations sur l'acidité des vins plâtrés.

Par MM. Bussy et Buignet.

M. Chancel, dans le travail qu'il vient de publier sur le plâtrage des vins, rappelle qu'il est auteur, avec MM. Bérard et Cauvy, d'un rapport présenté sur cette question à la chambre de commerce de Montpellier; il ajoute que les conclusions de ce rapport viennent d'être reproduites, en ce qu'elles ont d'essentiel, dans le mémoire que nous avons lu à l'Académie des sciences sur l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux, *Journal de pharmacie*, 4e série, t. I, p. 161.

On pourrait inférer de là que nous avons ignoré le rapport dont il s'agit, ou que, l'ayant connu, nous en aurions reproduit les conclusions sans le citer, comme il méritait de l'être.

Comme il ne doit rester aucune incertitude à cet égard, nous rappellerons les termes mêmes dans lesquels nous avons mentionné ce rapport :

« Parmi ces travaux (sur la composition des vins plâtrés), et « en nous bornant au point de vue purement chimique, nous « pouvons citer....... et un remarquable rapport présenté à la « chambre de commerce de Montpellier par MM. Bérard, cor- « respondant de l'Académie des sciences, Chancel et Cauvy. »

Quant aux conclusions, M. Chancel ne semble pas s'être rendu compte exactement de la divergence qui existe entre notre manière de voir et la sienne ; c'est ce qui nous engage à revenir sur ce sujet, afin de préciser davantage des différences qui ont pu lui échapper, faute sans doute d'avoir été suffisamment accusées dans notre mémoire.

Les nouvelles expériences rapportées par M. Chancel montrent que l'action exercée par le sulfate de chaux sur une solution de crème de tartre est toujours la même *quant au fond*, et qu'elle ne diffère en réalité que par *la quantité de l'effet produit*.

Ainsi, lorsqu'on ajoute du plâtre au vin, soit à la cuve, au moment de la fermentation du moût, soit au vin lui-même lorsque la fermentation est terminée, l'action exercée consiste toujours, pour M. Chancel comme pour nous, dans la décomposition

réciproque d'un équivalent de crème de tartre et d'un équivalent de sulfate de chaux, ce dernier sel se changeant en tartrate neutre qui se dépose, et un équivalent d'acide sulfurique se substituant à un équivalent d'acide tartrique dans la liqueur. Mais, dans le plâtrage du vin, l'action chimique se trouve nécessairement limitée à la quantité de crème de tartre que ce liquide renferme en dissolution; tandis que, dans le plâtrage du moût, elle s'étend au bitartrate que contient le marc lui-même, et qui, remplaçant sans cesse celui que la réaction fait disparaître, subit à son tour et succesivement l'action décomposante du sulfate de chaux. La différence entre le plâtrage de la vendange et celui du vin fermenté porte donc exclusivement sur la quantité de l'effet obtenu, sans altérer en aucune façon ni le fond de la réaction qui se produit, ni la nature des nouveaux corps auxquels elle donne lieu.

Cela étant, il ne peut y avoir de divergence entre M. Chancel et nous que sur la manière d'envisager la constitution du liquide après le plâtrage. En dehors du tartrate neutre de chaux que la réaction produit d'une manière incontestable, il n'y a et ne peut y avoir, dans la dissolution, qu'un équivalent de potasse, un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent d'acide tartrique. Comment ces trois éléments s'y trouvent ils combinés? Telle est la question qu'il s'agit d'élucider.

L'affinité bien connue de l'acide tartrique pour la potasse, affinité qui va jusqu'à enlever partiellement cet alcali à l'acide sulfurique lui-même, nous a portés à admettre que l'équivalent de potasse se trouvait partagé entre les deux acides de manière à former du bitartrate et du bisulfate de potasse. Nous avons appuyé cette supposition sur l'expérience elle-même, en montrant que l'alcool absolu, ajouté à la liqueur préalablement concentrée, en sépare de l'*acide sulfurique libre.*

M. Chancel admet, au contraire, que les trois éléments sont groupés de manière à former du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre; en sorte que, pour lui, un vin plâtré ne diffère du vin naturel que par la présence dans le premier d'une certaine quantité de sulfate neutre de potasse qui aurait remplacé une quantité équivalente de tartrate de potasse : conclusion tout à fait différente de la nôtre, surtout au point de vue

hygiénique de la question; car il ne peut être indifférent pour le consommateur que le vin renferme du *sulfate neutre* ou du *bisulfate de potasse.*

Il ne s'agit point ici, comme on pourrait le supposer à première vue, d'une simple interprétation des faits observés. Sans doute il est permis, pour se représenter les changements moléculaires qui se produisent dans les corps en présence, d'admettre fictivement que les choses se passent comme s'il se formait, en effet, du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre. Mais on ne peut pas admettre que ce soit là l'expression dernière et définitive du changement qui s'opère, comme paraît le supposer M. Chancel, lorsqu'il dit, d'une part, que l'acidité de la liqueur est due à de l'*acide tartrique libre*, et, d'une autre part, que le plâtrage introduit dans le vin, sous forme de *sulfate neutre*, la majeure partie de la potasse qui se trouve dans le marc à l'état de bitartrate.

M. Chancel, faisant réagir le plâtre sur une solution saturée de tartre à la température de 12°, a obtenu une liqueur qui contenait, outre le sulfate neutre de potasse, $0^{gr},97$ d'acide tartrique *libre.* Cette expérience est précisément celle que nous avons faite nous-mêmes; mais nous n'avons pas conclu que l'acide qui existait dans la dissolution fût de l'acide tartrique libre. Nous avons vu, en effet, qu'en versant dans cette dissolution supposée contenir du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre, un grand excès d'alcool, il se déposait de la crème de tartre, ce qui implique nécessairement la formation d'une quantité correspondante de bisulfate de potasse.

Sans doute on pourrait dire, à la rigueur, que la crème de tartre ne préexistait pas dans la liqueur, et qu'elle s'est produite par l'addition de l'alcool. Mais sans nous arrêter à discuter la valeur de cette objection, il y a toujours à tenir compte des affinités relatives des deux acides pour la potasse et des considérations de statique chimique qui ne permettent pas de supposer que la potasse, en présence de deux acides énergiques, se combine exclusivement avec l'un d'eux.

Dans la théorie que nous avons adoptée, le liquide, après le plâtrage, renferme équivalents égaux de bitartrate et de bisulfate de potasse. On pourrait se demander pourquoi

le sulfate de chaux, ajouté en excès, reste sans effet sur un semblable mélange, et comment son action décomposante se trouve arrêtée alors que la liqueur renferme encore du bitartrate indécomposé. Cette particularité se rattache, ainsi que nous l'avons reconnu, à la présence même du bisulfate de potasse, dont l'influence sur la réaction dont il s'agit ne saurait être contestée.

En effet si l'on ajoute 0^{gr},915 de sulfate de chaux (un équivalent) à 2 grammes de crème de tartre (un équivalent) préalablement dissous dans 500 grammes d'eau alcoolisée à 10 pour 100, on reconnaît après un contact suffisamment prolongé, que les deux sels se sont complétement décomposés; le dépôt recueilli, lavé et séché, se présente comme formé de tartrate neutre de chaux, sans mélange de sulfate.

Recommence-t-on la même expérience en mêlant à la crème de tartre un équivalent ou 1^{gr},45 de bisulfate de potasse, on reconnaît que, dans ce nouveau cas, aucune action chimique ne s'est exercée. Le dépôt, recueilli sur un filtre, représente la portion de sulfate de chaux qui n'a pu se dissoudre; mais on n'y trouve aucune trace de tartrate de chaux mélangé.

L'expérience est donc ici en parfait accord avec la théorie que nous avons adoptée sur l'état de combinaison des deux acides.

Si nous insistons sur ce point, c'est que la question chimique du plâtrage est là tout entière. L'acide sulfurique introduit par le sulfate de chaux dans la dissolution existe-t-il à l'état de *sulfate neutre* ou de *sulfate acide;* en d'autres termes, l'acide sulfurique est-il pour quelque chose dans l'acidité que possèdent les vins plâtrés? C'est là le point capital sur lequel il est important de s'exprimer nettement.

Nous n'avons sur le plâtrage des vins aucune idée préconçue, et ce procédé ne serait point encore condamné dans notre esprit par cela seul que le vin qui y est soumis, contient du bisulfate de potasse. Les questions de cette nature doivent être jugées bien plus par l'expérience que par l'action présumée que nous sommes disposés à accorder à certains agents réputés comme très-énergiques. La présence du bisulfate de potasse en dissolution prouve seulement que ce sel acide peut être faci-

lement supporté dans les conditions où nous le présentent les vins soumis au plâtrage. Nous sommes donc tout disposés en faveur d'un procédé qui présente des avantages incontestables pour la conservation et le transport des vins auxquels il s'applique, et qui donne ainsi une valeur considérable et une place importante dans la consommation à des produits qui n'auraient trouvé qu'un débouché très-limité pour la table, ou qui seraient destinés uniquement à la chaudière. Aussi considérons-nous comme avantageux tout ce qui pourra concourir à établir que les vins plâtrés sont inoffensifs pour la santé.

Sous ce rapport, il y aurait à se méfier de ces plâtrages à outrance, faits à la cuve, qui ont pour conséquence, en décomposant la crème de tartre du marc, d'introduire dans le vin trois ou quatre fois plus de potasse et d'acide que n'en contiendrait le vin naturel; car s'il est possible que le bisulfate de potasse soit supporté sans inconvénient à la dose d'un demi-gramme ou d'un gramme, il n'en serait pas nécessairement de même pour une quantité de ce sel trois ou quatre fois plus considérable. C'est là que pourrait être l'écueil du procédé.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nouvelle méthode d'analyse quantitative applicable aux différents alliages.

Par M. B. Renault.

Si je réunis deux couples voltaïques par leur pôles de noms contraires, le courant qui en résulte a la même énergie quelle que soit la portion du circuit considérée. De plus, la quantité

d'électricité fournie par un métal qui se dissout dépend de la quantité de l'élément électro-négatif électrolysé qui dans la pile se combine avec le métal.

Comme 1 équivalent de métalloïde peut se combiner avec 1 ou 2 équivalents du métal et fournir la même quantité d'électricité, il faut, pour déduire de la quantité du métal dissous la quantité d'électricité produite, ou inversement de la quantité d'électricité fournie le poids du métal attaqué, connaître la formule chimique du composé formé lors de *l'électrolysation* du liquide en contact avec le métal. Les procédés ordinaires de la Chimie conduisent facilement à ce résultat. Ceci posé, je prends un cylindre plein en zinc, amalgamé avec soin et débarrassé de tout excès de mercure ; je le plonge plus ou moins, au moyen d'une pince mobile de platine, dans de l'eau salée renfermée dans la tête de pipe d'un petit élément de Grove, et extérieurement à la tête de pipe se trouve de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau dans lequel plonge un cylindre de platine qui servira de pôle positif.

Je suppose maintenant que je veuille faire l'analyse d'un alliage d'argent et de cuivre, d'une pièce de monnaie, par exemple : dans la tête de pipe d'un deuxième couple, je verse de l'acide azotique à 40 degrés, étendu de cinq fois son volume d'eau : c'est ce liquide qui attaquera l'alliage d'argent ; extérieurement à la tête de pipe je mets de l'acide azotique pur, dans lequel plonge une lame de platine ; l'alliage sera le pôle négatif de ce couple que je réunis au premier par les pôles de noms contraires.

J'ai vérifié que l'état d'alliage de deux métaux ne modifiait pas la quantité d'électricité fournie dans leur dissolution chimique.

La quantité d'électricité fournie par l'alliage est égale à celle fournie par le zinc dissous dans le même temps, et comme les sels formés, dans le premier couple, sont de l'azotate d'argent et de bioxyde de cuivre, sels qui donnent 1 équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous, on obtiendra facilement l'égalité suivante :

$$y = \frac{p'.0{,}030534 - p.0{,}00925}{0{,}02221},$$

dans laquelle $p' =$ le poids du zinc, $p =$ le poids de l'alliage 0,030534, 0,00925 et 0,03146 sont les quantités d'électricité fournies par la dissolution de 8^{gr},001 de zinc, d'argent et de cuivre; $y =$ le poids du cuivre de l'alliage. Si on applique cette formule aux résultats suivants :

I.

Poids du zinc dissous.	Poids de l'alliage.
gr.	gr.
0,945	2,233
0,286	0,674
0,423	0,998

on trouve pour leur titre 834, 833, 833, 6.

II.

Poids du zinc.	Poids de l'alliage.
gr.	gr.
0,339	0,900
0,278	0,741
0,222	0,590

Les titres déduits sont 898, 900, 899.

Ces résultats, quoique moins précis que ceux qui sont obtenus journellement par d'autres procédés, permettent d'attribuer cependant quelque valeur à cette nouvelle méthode, car chaque analyse se réduit à deux pesées pour chaque métal; elle se fait sans avoir besoin de recourir aux nombreuses et délicates manipulations chimiques ordinaires, et dans l'espace de quelques minutes. De plus, les liqueurs recueillies renfermant les métaux dissous, se prêtent facilement aux recherches habituelles, et permettent de diriger les opérations en se basant sur cette première approximation.

J'insisterai aussi sur la facilité avec laquelle les alliages d'or, d'argent, de cuivre, etc., entrent en combinaison dans les liquides qui ne les attaquent pas ordinairement, quand ils forment les pôles négatifs de couples. L'acide chlorhydrique et les chlorures peuvent être pris comme dissolvants de l'or, mais tous ne réussissent pas au même degré.

Je citerai encore, parmi les nombreuses analyses d'alliages

que j'ai faites par ce procédé, celle d'un laiton ayant servi à la fabrication d'un mètre :

Laiton dissous.	Zinc dissous.
gr.	gr.
0,403	0,280

La formule qui sert dans ce cas est

$$x = \frac{(p-p')0,030534}{0,014804}.$$

p = le poids de l'alliage dissous;

p' = celui du zinc;

0,030534 = la quantité d'électricité fournie par 0gr,001 de zinc;

0,01573 = la quantité d'électricité fournie par 0gr,001 de cuivre.

On obtient pour le poids du cuivre, en centièmes, 63,5, et 36,5 de zinc. Le liquide que j'ai employé dans la tête de pipe pour attaquer le laiton était du sulfate d'ammoniaque; extérieurement se trouvait de l'acide azotique. Dans ce cas il se forme un protosel de cuivre, par conséquent le cuivre ne fournit que $\frac{1}{2}$ équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous.

Il en est de même dans le cas suivant :

Bronze d'aluminium.	Zinc dissous.
gr.	gr.
0,724	0,596

Le liquide qui attaquait le bronze et qui se trouvait dans la tête de pipe était de l'acide chlorhydrique à 20 degrés étendu de quatre fois son volume d'eau, et dans lequel j'avais dissous de l'azotate de potasse. Le protochlorure Cu^2Cl formé se détache par flocons, grâce à la présence de l'azotate de potasse, de sorte que la surface du métal essuyée est parfaitement nette. Je trouve par ce procédé 899,2 de cuivre sur 1000 parties.

Dans quelque temps je ferai connaître divers résultats curieux relatifs aux alliages de cuivre et étain, étain et antimoine.

Sur la formule du chlorure de cyanogène liquide.

Par M. G. Salet.

M. Wurtz a découvert et décrit, il y a dix-huit ans, un chlorure de cyanogène stable et bien défini, bouillant à + 15°,5, solidifiable à — 5 — 6 degrés, auquel dans une première communication il attribue la formule Cy^2Cl^2. C'est cette formule qu'on trouve aujourd'hui dans tous les ouvrages, bien que M. Wurtz lui ait substitué plus tard l'expression plus simple CyCl (1), d'après une densité de vapeur qui n'a jamais été publiée.

Il m'a engagé à déterminer de nouveau cette densité avec une substance d'une pureté aussi grande que possible, de façon à lever les derniers doutes qui pouvaient exister sur sa formule. Le chlorure de cyanogène liquide, débarrassé par un long contact avec un excès d'oxyde de mercure de toute trace d'acide cyanhydrique, a été distillé sur cet oxyde et séché plusieurs fois au chlorure de calcium; il bouillait à + 15°,5. Sa densité a été déterminée par la méthode de Gay-Lussac à + 55 degrés, et de 10 en 10 jusqu'à + 95 degrés. Elle ne présente aucune irrégularité et se confond presque exactement avec la densité théorique qui correspond à la formule Cy Cl. Elle a été trouvée égale à 2,13 (2) (théorie, 2,1295). Le chlorure de cyanogène gazeux de Sérullas, pour lequel on admet aussi la formule Cy Cl, constituait avec ce corps un curieux exemple d'isomérie.

Dissolution de quelques oxydes métalliques dans les alcalis caustiques en fusion.

Par M. Stan. Meunier.

Si, dans la potasse maintenue à l'état de fusion, on projette par petites portions du bioxyde du mercure, celui-ci se dissout avec la plus grande facilité. La dissolution n'est accompagnée

---

(1) *Journal de pharm.*, t. XX, II; 1851.

(2) V = 74 centimètres cubes. P = 134 milligrammes. T = 60 degrés. H_o = 757 millimètres. h_o = 149mm,4.

d'aucun dégagement gazeux, et elle donne un liquide incolore si les matières employées sont parfaitement pures, plus ou moins verdâtre dans le cas contraire. La quantité d'oxyde mercurique qui peut se dissoudre dans un poids donné de potasse est très-considérable, mais ne peut être déterminée avec exactitude. A mesure, en effet, que la dissolution d'oxyde se concentre, sa température s'élève et l'oxygène se dégage abondamment; dès lors le bioxyde que l'on ajoute ne fait que remplacer celui qui se détruit à chaque instant. En même temps que la concentration augmente, la masse acquiert une nuance jaune et prend la consistance d'une huile de moins en moins fluide.

Par le refroidissement la dissolution se colore tout à coup et finit par prendre une teinte qui dépend des conditions dans lesquelles elle s'est produite. Le lavage à l'eau froide donne une poudre dont la couleur répond à celle de la masse d'où cette poudre provient et dont la composition varie en même temps que la couleur.

On peut obtenir un produit toujours le même par le procédé suivant : on chauffe de la potasse dans une capsule d'argent, et, avant qu'elle soit totalement fondue, on y jette l'oxyde mercurique en quantité beaucoup trop faible pour saturer l'alcali. On voit alors l'oxyde se dissoudre peu à peu à une température inférieure à 400 degrés. Bientôt, toute la potasse étant fondue, les dernières parcelles d'oxyde disparaissent; il faut alors cesser immédiatement de chauffer et veiller à ce que le refroidissement se fasse très-lentement. Dans ces circonstances la masse se colore en brun violacé. Quand elle est bien refroidie, on la traite par une quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre la potasse en excès, et on obtient ainsi une poudre violette mêlée à une poudre d'un gris verdâtre beaucoup plus légère que la précédente et qu'il est par conséquent très-facile d'en séparer par une simple décantation. Les deux poudres sont alors séchées sur de la porcelaine dégourdie; elles constituent des combinaisons d'oxyde mercurique et de potasse dont je n'ai pas encore déterminé la composition d'une manière exacte. Examiné au microscope, le composé violet apparaît comme formé en grande partie par des cristaux transparents d'un rouge fauve. La combinaison verdâtre est amorphe.

Le corps violet est décomposé par des lavages prolongés. Mais cette décomposition n'est jamais complète. Après une ébullition de quatre heures en présence de l'eau distillée, ce corps contenait encore une quantité très-sensible de potasse.

En raison de son instabilité, le composé dont il s'agit ne peut être séparé de la potasse qu'au moyen de certaines précautions. Il est bon, par exemple, de faire les lavages, non avec de l'eau, mais avec de l'alcool anhydre. Toutefois il est encore préférable d'abandonner la masse potassique à la déliquescence et d'arrêter l'opération le plus tôt possible; le seul inconvénient de ce procédé, c'est qu'il rend assez difficile de séparer complétement le composé verdâtre signalé plus haut.

Si, au lieu de refroidir très-lentement la dissolution de bioxyde de mercure dans la potasse, on la projette goutte à goutte dans de l'eau froide, on observe la production d'un précipité jaunâtre qu'on pourrait au premier abord confondre avec l'oxyde jaune de mercure, mais qui, malgré les lavages, contient toujours de la potasse. Il se rapproche beaucoup, par ses propriétés, du composé verdâtre. On le reproduit encore en maintenant longtemps les dissolutions à l'état de fusion.

Toutes les réactions qui viennent d'être énumérées se produisent également avec l'oxyde jaune et avec l'oxyde rouge.

La soude caustique en fusion jouit, à l'égard du bioxyde de mercure, des mêmes propriétés dissolvantes que la potasse. En opérant avec les précautions indiquées plus haut, on obtient un composé qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un brun orangé.

Le protoxyde de bismuth se dissout très-facilement dans la potasse et dans la soude fondues. Il donne ainsi deux composés très-riches en alcalis et que j'étudie en ce moment. Ces composés se présentent sous forme de poudres un peu cristallines d'un blanc grisâtre. On doit, pour les préparer, user de grandes précautions, car, à une température élevée, en présence des alcalis fondus, l'oxyde de bismuth se suroxyde avec une extrême facilité. Je pense même que l'on peut préparer ainsi, très commodément, les bismuthates de potasse et de soude; je me propose de revenir sur ce point.

L'oxyde de cadmium se dissout aussi dans la potasse et dans

la soude en fusion et donne des combinaisons grises et amorphes correspondant peut-être aux zincates alcalins.

Les expériences dont je viens d'indiquer les résultats ont été exécutées dans le laboratoire de M. Fremy, à l'École Polytechnique.

Machine pneumatique construite sur un nouveau principe.

Par M. Deleuil,

Ma machine est surtout industrielle, puisqu'elle n'a pour but que d'atteindre un vide qui puisse arriver, dans tous les cas, à 18 millimètres de mercure, dans un temps relativement court, par rapport aux capacités sur lesquelles on opère, et à 8 millimètres de vide dans les capacités ordinaires de laboratoire. Le principe qui m'a guidé a beaucoup de rapport avec celui qui a guidé M. Isoar, il y a dix ou douze ans, dans sa machine à vapeur surchauffée, qui consistait à employer de la vapeur à de fortes pressions, agissant sur des pistons à petite section allant à grande vitesse et ne frottant pas sur les parois du cylindre. J'ai donc pensé que si, pour faire le vide, je faisais mouvoir un piston métallique dans un cylindre, parfaitement rodé, ne laissant entre lui et le piston qu'une épaisseur d'une feuille de papier à lettre, le fluide ne pourrait passer d'un côté à l'autre du cylindre à la condition que le piston ait une longueur égale au moins à deux fois son diamètre et qu'il soit garni de rainures distancées de 8 à 10 millimètres. L'expérience prouve en effet qu'un piston tel permet d'arriver, sans même lui donner de vitesse, à un vide variant de 8 à 18 millimètres selon les capacités. Le fluide sert donc lui-même de garniture au piston. Je détruis du même coup la résistance due au frottement des pistons dans les corps de pompe, l'engorgement des soupapes par la suppression des huiles que l'on emploie pour lubrifier les corps de pompes, ainsi que l'usure du cylindre.

Cette machine est à double effet, et peut facilement servir de pompe de compression jusque dans la limite de 2 atmosphères, comme elle peut puiser un gaz dans un réservoir pour le comprimer dans un autre, sans qu'il y ait perte sensible de ce gaz. C'est donc, je crois, un appareil essentiellement pratique.

EXTRAIT DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

De la réaction de la diastase sur la substance amylacée dans différentes conditions ; par M. PAYEN membre de l'Institut.

Dans un mémoire publié dans les *Annales de chimie* en 1860 tome LX, M. Musculus a énoncé les trois conclusions suivantes :

1° La diastase n'a pas d'action sur la dextrine;

2° La diastase en réagissant sur l'amidon produit toujours la glucose et la dextrine dans le même rapport : 1 de glucose et 2 de dextrine;

3° Dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, où l'on produit le sucre avec de l'orge germée, il y a une perte inévitable des deux tiers.

Ces conclusions étant en opposition avec les résultats obtenus par plusieurs expérimentateurs et notamment avec ceux que M. Payen a observés dans le cours de ses propres recherches, ce savant chimiste a repris ses expériences et, s'efforçant d'en préciser les conditions, il en a déduit contrairement à l'opinion de M. Musculus :

1° Que la diastase agit sur la dextrine et peut transformer partiellement cette substance en glucose;

2° Que la diastase en réagissant sur l'amidon produit des quantités de dextrine et de glucose qui peuvent varier suivant les conditions dans lesquelles on opère, entre les limites de 17 à 30 de glucose pour 100 du produit total et même au delà;

3° Que dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, la totalité de l'amidon peut, à quelques centièmes près, être transformée successivement en glucose et en alcool.

M. Payen a constaté l'action de la diastase sur la dextrine en opérant sur des dextrines provenant de deux préparations différentes, la première était à l'état pulvérulent et telle qu'on l'obtient dans les fabriques sous le nom de *gommeline*, par la réaction à + 120 degrés de 0,005 d'acide chlorhydrique.

Une solution de cette substance saturée par le carbonate d'ammoniaque et additionnée de diastase de manière à former 250 centimètres cubes d'un mélange contenant 20 grammes de gommeline, a été maintenue à la température de + 70 degrés pendant six heures et demie; à la fin de l'expérience le produit de la saccharification de la dextrine par la diastase était égal à 20 pour 100.

La seconde préparation de dextrine soumise à l'expérience avait été obtenue en éliminant au moyen de la fermentation alcoolique, toute la glucose contenue dans le produit de la saccharification de la fécule par la diastase.

En opérant sur cette dextrine concentrée à sec, puis redissoute dans l'eau et mise en contact avec la diastase à la température de + 75°, M. Payen a obtenu 26,8 de glucose pour 100 de dextrine; de ce fait il ressort :

1° Que la dextrine est partiellement saccharifiée par la diastase et ensuite que la saccharification parvenue à un certain point est arrêtée par la présence de la glucose et reprend son activité dès que celle-ci est éliminée;

2° Que dans l'acte de la fermentation alcoolique lorsque la diastase étant en présence de mélanges en proportions diverses d'amidon, de dextrine et de glucose, se trouve paralysée par cette dernière substance, elle reprend son énergie à mesure que la glucose est transformée en alcool par le progrès de la fermentation, de telle sorte que la saccharification et la fermentation alcoolique peuvent se produire simultanément; cette transformation de la dextrine en glucose ne peut pas d'ailleurs être attribuée à la fermentation alcoolique, car M. Payen a démontré, par deux expériences, que la fermentation alcoolique est incapable de la produire, dès que l'activité de la diastase a été paralysée par l'ébullition; on peut facilement comprendre d'après ces observations, comment les distillateurs de grains, loin de perdre inévitablement les deux tiers de la substance transformable en sucre et en alcool, atteignent à quelques centièmes près, dans des opérations bien faites, le maximum de la production théorique.

Pour compléter les preuves à l'encontre des conclusions de M. Musculus, il restait à M. Payen à démontrer que la sub-

stance amylacée, loin de produire inévitablement la glucose et la dextrine dans le rapport de 1 à 2, sous l'inflence de la diastase, les produit dans des rapports très-variables, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

Dans ce but, il a entrepris plusieurs séries d'expériences.

La première a été exécutée en chauffant au bain-marie à + 70 degrés un mélange de 100 grammes de fécule avec 15 grammes de malt en poudre et 1000 grammes d'eau.

Le résultat a été :

	Au bout de		
	20 minutes	28 minutes	79 minutes
Glucose. . . .	17,9	20,97	25,83
Dextrine. . . .	82,1	79,03	74,17

En modifiant les conditions des expériences de manière à rendre plus rapide la réaction de la diastase sur l'amidon préalablement hydraté et partiellement dissous, la transformation de la substance amylacée a donné des proportions plus fortes de glucose, plus faibles de dextrine, et très différentes de celles qu'aurait formées le dédoublement de la substance amylacée avec hydratation fixe, limitée à 33 centièmes.

Ainsi après avoir obtenu successivement, suivant les circonstances de ses essais 41,06, — 42,63, — 44,88, — 47,86 de glucose sur 100, M. Payen a réussi dans ses dernières expériences a obtenir et même à dépasser le chiffre de 50 sur 100.

En effet, en opérant à la température de + 40°, maintenue pendant 2 heures 45 minutes, il a obtenu sur 100 de résidu, 49,33 de glucose et 50,67 de dextrine. D'autre part, dans deux autres expériences faites l'une à la température constante de 50 degrés, l'autre en maintenant la température à + 40 degrés, et fractionnant chacune de ces expériences en deux parties, il a constaté que la saccharification continue toujours quelque temps après la liquéfaction complète, et que le maximum de glucose peut dépasser les 50 centièmes du produit total.

La première expérience à + 50° a donné

	Après 4 heures.	2 heures plus tard.
Dextrine. . . .	53,4	50,099
Glucose. . . .	46,6	49,901

La seconde expérience à + 40° a donné

	Après 2 heures 1/2.	Après 4 heures 1/2.
Dextrine. . . .	32,876	48,95
Glucose. . . .	47,124	51,05

En résumé M. Payen conclut de ses recherches,

1° Que la diastase exerce une action saccharifiante sur la dextrine.

2° Que cette action est contrariée par la présence de la glucose, mais qu'elle se manifeste de nouveau lorsque la glucose est éliminée.

3° Qu'en transformant par la fermentation la glucose en alcool, celui-ci ne mettant pas obstacle à la saccharification de la dextrine, la diastase continue son action; qu'ainsi, dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, on peut transformer successivement, à quelques centièmes près, la totalité de la substance amylacée en glucose, en alcool, et en produits accessoires.

4° Qu'en faisant réagir dans des conditions favorables la diastase sur l'amidon, on peut non-seulement obtenir plus de 33 centièmes de glucose, mais atteindre même le chiffre de 0,5271, sans toutefois pouvoir le dépasser, et à plus forte raison l'élever à 0,8791, comme deux observateurs ont prétendu l'avoir fait, en maintenant pendant quatre heures à + 40° la réaction de la diastase sur l'empois contenant 0,025 de fécule.

F. B.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un moyen de pulvérisation en usage au Mexique; par M. Dreyer.

M. Dreyer, pharmacien militaire attaché au corps expéditionnaire du Mexique, se trouvant dans la nécessité de faire pulvériser des quantités assez considérables de différentes substances médicamenteuses, sans avoir un grand mortier à sa disposition, a fait usage avec succès d'un procédé employé par les femmes du peuple au Mexique pour écraser le maïs destiné à faire les galettes dites *tortillas*, qui sont la base de l'alimenta-

tion de presque toute la population de ce pays. Ce moyen n'est, à vrai dire, qu'un mode particulier de porphyrisation ; mais l'appareil employé diffère sensiblement du porphyre ordinaire des pharmacies. Le degré de ténuité des produits est laissé à la convenance de l'opérateur avec le *métate,* nom de l'instrument mexicain, tandis qu'avec le porphyre on ne produit habituellement que des poudres très-ténues. Les rendements en poudre, obtenus pour certaines substances, sont plus considérables avec le *métate* qu'avec le système de pulvérisation au mortier, et avec une dépense bien moindre de force musculaire.

Le métate consiste en une pierre dure à surface non polie, provenant de roche d'origine primitive ou volcanique, taillée de manière à présenter une surface supérieure plane rectangulaire longue à peu près de $0^m,50$ et large de 30 à 35 centimètres. Le côté inférieur présente quatre pieds taillés dans la pierre même, deux en avant, d'un décimètre de hauteur, et deux en arrière hauts de 15 centimètres.

Cette inégalité des pieds donne au métate une pente qu'il est facile, du reste, d'augmenter ou de diminuer à volonté.

La différence la plus importante entre lui et le porphyre consiste dans la molette qui est formée avec un morceau de pierre de la même nature que le métate ; elle est longue de 45 à 50 centimètres, et taillée de manière que sa coupe transversale soit un carré de 8 à 10 centimètres de côté à angles arrondis.

Les deux extrémités sont uniformes et entièrement arrondies, afin de faciliter le glissement dans les mains. Un peu d'habitude est nécessaire pour tirer tout le parti possible de cet appareil.

Voici les chiffres comparatifs de quelques résultats obtenus dans les hôpitaux de Cholula et de Puebla, en employant pendant des temps égaux et dans des conditions identiques la même personne, soit avec le métate, soit avec le mortier, les produits ayant le même degré de finesse :

	Métate.	Mortier.
Semences de lin.	100	65
— de moutarde.	100	50
Écorces de quinquina jaune et gris (poudre n° 2). .	100	78
Feuilles sèches de digitale.	100	70
Amandes douces (pour émulsion).	100	45
Gomme du Sénégal.	100	90
Alun.	100	80

Le métate est en outre très-employé par les confiseurs du pays; les fabricants de chocolat s'en servent aussi pour broyer le cacao. On en fait encore usage dans une foule d'autres industries. (*Recueil de méd., et de chir. mil.*)

Sur la résine de scammonée; par M. AUDOUARD.

Dans le but d'obvier aux inconvénients que présentent les variations de composition de la scammonée, et peut-être aussi dans l'espoir de fonder une exploitation lucrative, un habile industriel a eu l'idée d'extraire sur place la résine contenue dans les racines de cette plante pour la livrer au commerce à la place de son suc desséché. Il arrache les racines à leur maturité, les dessèche, les coupe en morceaux, et leur enlève, avec de l'eau pure d'abord, puis avec de l'eau acidulée ensuite, tout ce qu'elles ont de soluble dans ce menstrue. Il la traite alors par l'alcool pour dissoudre la résine, retire la plus grande partie de ce liquide par la distillation, et fait sécher le produit obtenu. Ce procédé fournit une quantité de résine bien plus considérable que n'en donnent les incisions; aussi peut-elle être cédée au prix de 120 fr. le kilogramme, tandis que celle que l'on voudrait préparer en Europe reviendrait à près de 200 fr.

Cette résine nous vient en masses irrégulières, recouvertes d'une poussière blanchâtre qui les rend ternes. Elle est blonde quand on la voit en lames minces, et brune lorsqu'elle est en fragments plus épais. Son odeur est très-parfumée, et nulle âcreté ne se fait sentir après qu'elle a été gardée longtemps dans la bouche. M. le professeur Gosselin l'a essayée sur plusieurs malades, et a reconnu qu'elle purgeait parfaitement. Malgré cela, M. Audouard ne pense pas qu'elle arrive à détrôner la scammonée, parce que celle-ci est d'un usage plus commode. Tout le monde sait en effet avec quelle facilité elle s'émulsionne dans le lait, offrant ainsi un purgatif qui n'a rien de bien désagréable, tandis que la résine doit être dissoute dans l'alcool, divisée dans une potion ou mise en pilules. Enfin il faut dire aussi à l'avantage de la scammonée que, lorsqu'elle est de bonne qualité, elle

renferme environ 75 pour 100 de résine, et qu'on n'a donc pas besoin d'en prescrire beaucoup plus qu'on ne prescrirait de cette dernière pour obtenir le même effet.

La résine de scammonée est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool; elle se dissout également dans les alcalis minéraux, et elle est précipitée de ces dissolutions lorsqu'on les sature par un acide. L'ammoniaque la dissout lentement en prenant une teinte verdâtre. L'acide sulfurique la dédouble promptement à chaud en se colorant en rouge cramoisi; à froid, la dissolution est beaucoup plus lente. L'acide azotique la décompose très-facilement à l'ébullition, et l'acide chlorhydrique ne la dissout pas même à chaud. (*Rép. de pharm.*)

T. G.

Des densités de vapeurs dites anormales et de la constitution du sel ammoniac.

La densité de la vapeur qui se forme lorsqu'un composé chimique est chauffé, est-elle la moyenne de la densité de vapeur de ses produits de décomposition? Ces densités sont-elles réelles? Sont-elles anormales? Les corps gazeux contiennent-ils à volumes égaux un égal nombre de molécules? Leurs densités sont-elles proportionnelles aux poids de leurs molécules? MM. Deville, Wanklin et Robinson, Pébal, Than, Liében, et Wurtz ont publié dans ces derniers temps sur ces questions, des travaux très-intéressants que nous croyons devoir résumer dans ce journal.

M. Pébal a chauffé du chlorhydrate d'ammoniaque dans un appareil très-ingénieusement combiné, et traversé dans toutes ses parties par un courant d'hydrogène. Une cloison perméable formée par un tampon d'amiante qui n'exerce aucune action sur le sel ammoniac, séparait en deux parties l'appareil tout entier, et permettait de constater dans l'une de ces parties la présence de l'acide chlorhydrique, et dans l'autre la présence de l'ammoniaque. Le sel ammoniac a donc été décomposé par diffusion à une température que M. H. Sainte-Claire Deville évalue à 400 ou 500°.

Les expériences de MM. Wanklin et Robinson, faites avec un autre système d'appareils, prouvent également que l'acide sulfurique se décompose lorsqu'on le volatilise. Un mélange de 95 parties d'acide sulfurique monohydraté et de 5 parties d'eau, se décompose par diffusion à la température de 520° en 60 parties d'acide sulfurique monohydraté, et en 40 parties d'acide sulfurique anhydre. D'autres expériences ont eu pour objet la diffusion du perchlorure de phosphore, qui donne à une température élevée du chlore et du protochlorure de phosphore.

MM. Wanklin et Robinson ont conclu de leurs expériences que l'acide sulfurique hydraté, le pentachlorure de phosphore, comme les sels ammoniacaux, se décomposent lorsqu'on les volatilise, et possèdent ainsi une densité de vapeur apparente qui n'est autre chose que la densité de vapeur moyenne de leurs produits de décomposition.

Sans attaquer ces expériences dans leur principe, M. H. Sainte-Claire Deville croit que les conséquences qu'on en tire sont inexactes. Il les interprète à l'aide du langage que M. Graham a introduit dans la science; quand on soumet, dit-il, à la diffusion du bisulfate de potasse ou de l'alun, ces corps ne peuvent se répandre dans une quantité indéfinie de liquide sans être décomposés, à cause du pouvoir diffusif différent de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse, du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse. Les divers compartiments de l'appareil à diffusion de M. Graham, contiennent en effet des sels de composition variable. Le même raisonnement, ajoute-t-il, est applicable à la diffusion dans les gaz de vapeurs dont les éléments possèdent un pouvoir *diffusif* ou de *transpiration* différent. On ne peut plus considérer aujourd'hui ces décompositions comme spontanées, et rien ne prouve que le sel ammoniac, l'acide sulfurique, et le prechlorure de phosphore soient décomposables dans *leur propre vapeur* aux températures employées par MM. Wanklin et Robinson.

M. Deville a fait connaître à l'appui de son opinion une expérience ingénieuse. Dans une enceinte chauffée extérieurement à la température invariable de 350° par la vapeur de mercure, il introduit un thermomètre à air qui se met bientôt en équilibre avec les parois. Puis il fait arriver rapidement, au moyen

de deux tubes distincts, deux courants gazeux de même vitesse, l'un d'acide chlorhydrique, et l'autre d'ammoniaque. Au moment où les gaz se combinent, l'air sort brusquement du thermomètre à air et indique une élévation subite de température; et si l'on ferme la tige du thermomètre au moment où le dégagement des vapeurs est suffisamment abondant, on voit que la température de l'enceinte a été portée à 394°,5, malgré le refroidissement incessant causé par les vapeurs de mercure, qui ramènent constamment à 350 degrés les parois de l'enceinte.

Ainsi, non-seulement le sel ammoniac ne se décompose pas à 394°, 5, mais ses éléments s'unissent à cette température avec dégagement de chaleur. Or, suivant M. Deville, en prenant la densité de vapeur du sel ammoniac à 350°, dans la vapeur de mercure, on la trouve égale à 1,0 au lieu de 0,93 = 8 vol. qu'indique la théorie.

Dans un grand travail sur la densité des vapeurs à des températures très-élevées, MM. Deville et Troost ont trouvé :

1° Que l'oxygène, le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc., représentent 1 volume de vapeur;

2° Que le chlorure de tantale, le chlorure de niobium représentent 2 volumes;

3° Que l'acide sulfurique monohydraté et le sulfhydrate neutre d'ammoniaque représentent 4 volumes;

4° Enfin, que le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate, le bisulfhydrate, et le cyanhydrate d'ammoniaque, ainsi que le chlorhydrate d'éthylamine et d'aniline, représentent 8 volumes.

MM. Deville et Troost ont comparé les nombres fournis par l'expérience aux densités de vapeur théoriques calculées en effectuant le produit de la densité de l'hydrogène 0,0693, par l'équivalent du corps simple ou composé sur lequel ils opéraient. Quand ce produit doit être doublé pour devenir égal à la densité observée, on dit que l'équivalent représente 1 volume de vapeur. Quand ce produit doit être multiplié par 1, 1/2, 1/4, on dit que l'équivalent représente 2, 4 ou 8 volumes de vapeur.

Suivant ces chimistes, toutes les substances complèxes qui

donnent 8 volumes de vapeur, sont composées de 4 volumes de l'un des éléments combinés avec 4 volumes de l'autre. Ils n'admettent donc pas que ces substances correspondent réellement à 4 volumes, et que leurs éléments se séparent au moment où l'on en prend la densité.

En ce qui concerne la diffusion aqueuse du bisulfate de potasse et de l'alun, MM. Wanklin et Robinson ont répondu que M. Graham n'avait pas soumis ces sels secs à la diffusion, mais bien des dissolutions concentrées de ces sels dans de l'eau. Suivant eux, il y a de bonnes raisons de croire que toutes les fois qu'un sel est dissous dans l'eau, il éprouve une décomposition partielle, sinon complète, en acide et en base. Ils font observer en outre que l'eau est un agent chimique assez énergique, et qu'on ne saurait comparer l'action d'un grand excès d'eau avec l'action d'un grand excès d'un gaz neutre.

Quant à l'expérience de M. Deville, relative à la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque à la température du mercure bouillant, ces observateurs pensent que, bien qu'elle soit très-ingénieuse, elle a manqué le but. Le point précis qu'il s'agissait de démontrer, suivant eux, était que la combinaison s'était accomplie à la température, ou au-dessus de la température du mercure bouillant. Or, on n'est pas certain que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque avaient réellement atteint la température du mercure bouillant au moment où ils sortaient des tubes. On sait que les gaz ne prennent pas rapidement la température du vase dans lequel ils sont placés.

MM. Wanklin et Robinson présentent, en outre, quelques observations sur le mot *dissociation*, que M. Deville applique aux décompositions qu'il réalise, en faisant passer divers gaz à travers des tubes poreux chauffés au rouge. Ils n'approuvent pas l'emploi de ce mot pour exprimer cette idée. On sait, en effet, que les corps poreux favorisent en général les actions chimiques. Ainsi l'oxygène et l'hydrogène, qui, dans les conditions ordinaires, exigent une température élevée pour se combiner l'un à l'autre, sont convertis en eau à la température ordinaire, sous l'influence des corps poreux. Il n'y a pas lieu, en conséquence, d'être surpris de ce fait que l'acide carbonique et la vapeur d'eau sont décomposés sous l'influence d'un tube po-

reux, à une température inférieure à celle où la décomposition a lieu ordinairement. Par conséquent les résultats, d'ailleurs très-intéressants, obtenus par M. Deville, ne seraient en réalité que des cas de décompositions chimiques semblables aux actions connues depuis longtemps, mais M. Déville répond à cette objection qu'il a opéré la dissociation de l'acide carbonique sans le concours d'un vase poreux.

MM. Wanklin et Robinson ayant objecté aux conclusions que M. Deville avait tirées de son expérience, relative à la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, cet éminent chimiste a voulu recommencer ses déterminations dans des conditions telles, que les gaz, avant leur combinaison, fussent échauffés à la température de 360°. Voici comment il opère: un petit ballon en verre soufflé de 100 à 200 centimètres cubes de capacité, est entouré de 2 tubes de verre, de plus de 2 mètres de longueur, contournés en hélice de manière à n'occuper auprès du ballon qu'un très-petit espace. Ces tubes qui dépassent en haut le col du ballon, sont soudés à la partie inférieure de celui-ci au moyen de la lampe d'émailleur. Tout le système est plongé dans un vase cylindrique en fer dans lequel circule la vapeur du mercure bouillant, et qui est ainsi maintenu à une température constante de 360°. L'un des serpentins est constamment parcouru par de l'acide chlorhydrique sec, dont le débit est de 20 à 25 litres par heure et sans pression; le ballon est donc lui-même constamment plein de cet acide, à la température de 360°. Un thermomètre à air d'un très-faible poids, indique les variations de la température. Quand celle-ci est devenue constante, on introduit dans le ballon, par le second serpentin, un courant d'ammoniaque sèche ayant la même vitesse et acquérant la même température que l'acide chlorhydrique, et l'on voit immédiatement le thermomètre indiquer une température telle, qu'aucun doute ne peut rester dans l'esprit de l'observateur.

M. Than, qui a publié des observations intéressantes sur la vapeur du sel ammoniac, a répété l'expérience de M. Deville, et il assure que l'acide chlorhydrique se décompose partiellement en présence du mercure bouillant en dégageant une petite quantité d'hydrogène; mais MM. Deville et Pébal ont

démontré le contraire. Ils ont introduit une petite quantité de sel ammoniac et quelques grammes de mercure dans un ballon à densité de vapeur, dont la pointe effilée pouvait se rendre sur une petite cuve à eau, afin de recueillir les gaz, s'il s'en était produit. Cet appareil plongé dans la vapeur du mercure bouillant, y a été maintenu pendant deux heures. Non-seulement aucun gaz ne s'est dégagé, mais il y a eu absorption, comme si un des éléments gazeux, l'oxygène de l'air sans doute, disparaissait. Dans une autre expérience exécutée à l'aide d'un appareil particulier, on n'a recueilli aucune trace d'hydrogène, et l'on n'a obtenu qu'une quantité à peine visible de chlorure de mercure; elle provenait des petites quantités d'oxygène dont il est à peu près impossible de dépouiller l'acide chlorhydrique. MM. Pébal et Deville, admettent du reste dans cette note la décomposition partielle du sel ammoniac à 360°.

M. Than a imaginé un autre appareil pour étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le gaz ammoniac à la température de 350°. Il emploie un tube plein de gaz ammoniac, chauffé par le rayonnement d'un fourneau, et plongé par sa partie inférieure dans une cuve à mercure. Un autre tube concentrique plein d'acide chlorhydrique, à la même température, à la même pression et de même volume, est placé dans le premier appareil. Lorsqu'on brise le tube à acide chlorhydrique, on n'aperçoit aucun changement de volume, par conséquent aucune dépression de mercure.

Il résulterait de cette expérience, qu'en mélangeant le gaz chlorhydrique avec le gaz ammoniac à la température de 350°, il n'y a aucune augmentation de volume si les gaz ont été portés préalablement à cette température; ces gaz se mêlent par conséquent sans dégagement de chaleur, comme deux gaz inertes, et n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre. M. Than a répété cette expérience entre 330 et 340°, et il a observé que, dans ces conditions, le mercure remonte dans le tube, ce qui prouverait que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque peuvent se combiner à une température inférieure à 350°.

Mais, suivant M. Deville, l'appareil employé par M. Than pèche en plusieurs points essentiels. Il est difficile d'obtenir et d'apprécier la température intérieure, on ne peut éviter

les variations de volume des gaz dues à la vaporisation du mercure porté à une température très-voisine de son point d'ébullition. La masse des gaz, par rapport à celle des deux enveloppes de verres, est tellement petite, que toute la chaleur, qui ne peut être que faible, est immédiatement absorbée par les parois. Enfin, la différence de densité des deux gaz qui est considérable, leur permet sans doute de rester longtemps séparés dans le tube avant que la combinaison s'effectue entièrement. Du moment que cette combinaison n'est pas subite, elle ne peut donner lieu à aucun effet thermométrique sensible.

C'est pour cela que M. Deville a le soin de donner aux vases qu'il emploie une masse très-faible, et aux courants gazeux un débit considérable, sans pression.

M. Wurtz, pour écarter la conséquence des faits relatifs au chlorhydrate d'ammoniaque, suppose que deux gaz comme l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque pourraient, par leur contact, fournir de la chaleur sans que pour cela on fût obligé d'admettre qu'ils se sont combinés. Il cite à l'appui de son opinion des expériences de M. Favre, qui prouvent qu'on peut ajouter presque indéfiniment l'eau à de l'acide sulfurique étendu, sans qu'il cesse de se produire de la chaleur, et cependant on ne peut admettre des combinaisons en proportions indéfinies entre l'acide sulfurique et l'eau. Mais M. Deville fait remarquer que l'élévation de température qui a lieu, en effectuant les mélanges d'eau et d'acide sulfurique, est une conséquence nécessaire du changement de leurs densités ou de la contraction.

Nous ne savons nullement, ajoute M. Deville, ce que c'est que la combinaison; nous ne savons même pas ce qui la distingue essentiellement de la dissolution; mais nous pouvons toujours la caractériser par un changement d'état. Le changement d'état est manifesté par de nouvelles propriétés chimiques ou physiques qui servent à distinguer la combinaison d'un simple mélange. Le dégagement de chaleur, la production du froid ou l'absence d'effet thermométrique, ne prouvent rien pour ou contre le fait de la combinaison, mais quand deux gaz se combinent en donnant un produit gazeux sans condensation, mais avec dégagement de chaleur, cette chaleur latente, deve-

nue sensible, implique nécessairement un changement d'état, et il est difficile de ne pas appeler combinaison le produit de cette union.

A la fin de son mémoire, M. Deville, propose la solution du problème suivant aux partisans des densités dites anormales : L'acide sulfhydrique forme avec l'ammoniaque deux composés : le sulfure d'ammonium ou sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfhydrate de sulfure d'ammonium ou bisulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure d'ammonium représente 4 volumes de vapeur, sa condensation est égale à 1/3; l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque se combinent donc et restent combinés à la température à laquelle on détermine la densité de vapeur.

Le sulfhydrate de sulfure d'ammonium représente 8 volumes de vapeur, sa condensation est nulle. Si l'on suppose que ses éléments se soient séparés à la température à laquelle on prend la densité de vapeur, par exemple, 100°, on est obligé de supposer que ce sel s'est décomposé en ammoniaque et en acide sulfhydrique, donnant chacun 4 volumes et ayant pour somme 8 volumes.

Or, à cette température, les éléments ne pourraient réellement se séparer qu'en sulfure d'ammonium et en acide sulfhydrique représentant l'un 4 volumes, l'autre 2 volumes, dont la somme est 6 volumes.

Si le sulfhydrate de sulfure d'ammonium était décomposé dans sa propre vapeur, il devrait donc fournir 6 volumes. Or, l'expérience nous apprend qu'il en fournit 8. Donc, dit M. Deville, il n'est pas décomposé, donc sa vapeur n'a rien d'anormal.

M. Liében a publié dans le *Bulletin de la Société chimique* des considérations pleines d'intérêt sur les densités de vapeurs dites anormales. Se fondant sur les expériences de MM. Pébal, Wanklin, Robinson et Fittig, il admet qu'en volatilisant du chlorhydrate d'ammoniaque, dans un ballon à 360°, il y a décomposition plus ou moins considérable en acide chlorhydrique et en ammoniaque. Il pense qu'elle n'est pas complète, et que la présence des produits de décomposition met un terme à la décomposition. Il doit s'établir un équilibre que l'action chimique ne peut pas dépasser lorsqu'il se trouve

dans le ballon une certaine proportion d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque gazeux. Pour achever la décomposition et pour la rendre complète, il faudrait enlever les produits de décomposition qui s'y sont accumulés.

M. Liében appuie cette hypothèse sur quelques faits tendant à montrer les lois qui président à la formation et à la décomposition des corps en général. Ainsi, quand on décompose le carbonate de chaux, par l'action de la chaleur, on remarque qu'au bout de quelque temps l'action se ralentit et s'arrête avant que toute la masse soit décomposée. Pour la décomposer complétement, il faut élever la température considérablement. Il est probable que la présence des produits de décomposition empêche la décomposition ultérieure du carbonate de chaux. En effet, si l'on fait passer un courant d'air à travers la masse chauffée au rouge, de manière à entraîner l'acide carbonique à mesure qu'il se forme, on peut en décomposer une proportion plus considérable que dans le cas où l'on se contente de la chauffer à la même température dans un creuset.

La décomposition de l'eau à la température de 1200°, l'action de l'acide acétique sur l'alcool dans un tube scellé et chauffé, etc., sont des exemples de manifestations de l'action chimique, analogues à celle qu'on vient de signaler.

Suivant M. Liében, on ignore si la décomposition du sel ammoniac à la température de 360° est profonde ou très-faible; cela dépend des dispositions particulières qu'on a adoptées et qui ont permis d'entraîner une partie des produits de décomposition. Il y a cependant un fait, c'est qu'en déterminant la densité du gaz ou mélange gazeux, on trouve une condensation correspondant à 4 volumes, au lieu de la condensation habituelle de 2 volumes. On peut tout aussi bien supposer, dit-il, que la molécule gazeuse du chlorhydrate d'ammoniaque occupe réellement 4 volumes ou bien qu'elle n'occupe que 2 volumes.

Qu'arrive-t-il lorsque l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque se rencontrent à 360°? Les deux gaz, selon M. Liében, se combinent en partie l'un avec l'autre pour produire du chlorhydrate d'ammoniaque gazeux. Une autre partie des deux gaz

reste sans se combiner, mais on ne sait dans quelle proportion. On aura donc une condensation variable suivant que la proportion des deux gaz qui se combinent sera plus ou moins considérable. On aura une combinaison et par conséquent une élévation de température.

M. Liében fait remarquer en outre que dans l'expérience de M. Than il ne s'est produit qu'une faible élévation de température, ce qui conduit à supposer que la proportion des deux gaz qui se combinent est faible relativement à celle qui reste en liberté. Cette conclusion autoriserait à penser que la molécule du chlorhydrate d'ammoniaque n'occupe en réalité que 2 volumes, comme le font les molécules de presque tous les autres corps.

Enfin, M. Liében pense qu'on peut mettre la loi d'Avogadro et d'Ampère, d'accord avec toutes les expériences citées, en admettant que le chlorhydrate d'ammoniaque à 360° se scinde presque complètement en volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque, et que lorsque ces deux gaz se rencontrent à 360°, une petite fraction seulement de ces corps se combine, tandis que la plus grande partie reste libre. La molécule du chlorhydrate d'ammoniaque gazeuse n'occuperait donc pas un volume double de celui qu'occupent les molécules de la plupart des autres corps gazeux.

M. Wurtz a présenté tout récemment à l'Académie des sciences un travail sur les densités de vapeurs anormales. Il a repris et étendu ses expériences sur l'iodhydrate et le bromhydrate d'amylène, et il a constaté que ce dernier corps offre la densité de vapeur normale à 40, 50, 60 degrés au-dessus de son point d'ébullition, mais qu'au delà cette densité de vapeur décroît jusqu'à ce qu'elle soit réduite de moitié. Le bromhydrate est alors décomposé en gaz bromhydrique et en amylène qui se combinent de nouveau par le refroidissement.

Le bromhydrate d'amylène résiste sans noircir à la température de 360 degrés. Son point d'ébullition est situé à 113 degrés et sa densité est égale à 1,227. Ses densités de vapeur déterminées par la méthode de M. Dumas, à diverses températures, sont de 5, 37 à 153°, de 5, 12 à 185°, de 4, 84 à 193°,2, de 3, 20 à 248° et de 2,61 à 360°.

La densité de vapeur théorique du bromhydrate d'amylène étant de 5,24, on voit que la vapeur de ce corps offre sensiblement la condensation normale entre 153 et 185 degrés, mais à mesure que la température s'élève, sa densité diminue rapidement et ce décroissement est l'effet de la décomposition que subit la vapeur.

Les densités de vapeur du bromhydrate d'amylène décroissent très-lentement de 153 à 185 degrés, très-rapidement de 193 à 248 degrés. Cela semble indiquer qu'une petite portion de la vapeur se décompose à des températures inférieures à celle où la masse se décompose.

Ainsi, il résulte de ces expériences qu'à 150 degrés la vapeur du bromhydrate d'amylène est intacte, car elle présente la densité normale. Si donc, les deux éléments dont cette vapeur se compose, le gaz bromhydrique et l'amylène, se rencontraient à cette température, ils pourraient se combiner entièrement. A 314 degrés, où sa densité est égale à 2,98, la vapeur du bromhydrate d'amylène se compose, d'après M. Wurtz, de 13,8 de bromhydrate non décomposé et de 86,2 d'amylène et de gaz bromhydrique.

Si donc, l'amylène et le gaz bromhydrique se rencontraient à 314 degrés, ils ne pourraient se combiner que partiellement, mais cette combinaison partielle pourrait encore donner lieu à un dégagement de chaleur. C'est ainsi qu'on peut expliquer, suivant M. Wurtz et d'autres observateurs, la production de chaleur que M. Deville a observée en faisant arriver dans une enceinte chauffée à 360 degrés, du gaz chlorhydrique et de l'ammoniaque.

Ces faits semblent confirmer les hypothèses rationnelles de M. Liében, mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour décider la question si intéressante et tant débattue des densités de vapeurs dites anormales.

POGGIALE.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 5 avril 1865.

Présidence de M. Robinet.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. le secrétaire général donne lecture de la correspondance.

La correspondance manuscrite se compose :

1° D'une lettre de M. Loret-Villette qui adresse ses remercîments à la Société ; 2° d'une note de M. Stanislas Martin relative à l'essence d'*eucalyptus globulus* et aux graines du *cassia fœtida*, vulgairement connu sous le nom de *café des nègres*.

La correspondance imprimée comprend :

1° Le compte rendu des travaux de la Société des pharmaciens de la Haute-Garonne ; 2° une brochure de M. Lefort relative à l'analyse des eaux de Sainte Marguerite ; 3° le Journal des *Connaissances médicales pratiques* de M. Caffe ; 4° le Journal américain de pharmacie ; 5° le *Pharmaceutical journal ;* 6° le Journal de chimie médicale ; 7° le Journal de pharmacie et de chimie ; 8° un Fascicule d'un dictionnaire de pharmacie publié à Madrid.

M. Robinet présente, de la part de son fils, une brochure relative à la *détermination des acides dans les vins*.

Le même membre fait hommage à la Société de quelques exemplaires d'un mémoire intitulé : *Quelques faits pour servir à l'étude de l'eau de la pluie*.

A propos de cette présentation, M. Robinet croit devoir mentionner une juste réclamation de M. Marchand, de Fécamp, correspondant de la Société.

Dans son mémoire, M. Robinet cite deux analyses de l'eau de la mer puisée dans la Manche, celle de M. Schweitzer et celle de MM. Mialhe et Figuier. Dès 1852, M. Marchand a donné une nouvelle analyse de cette eau, exécutée sur de grandes quantités, ce qui lui a permis de la rendre très-complète. Cette analyse est consignée dans un très-grand travail sur les eaux pota-

bles en général, approuvé par l'Académie impériale de médecine et inséré dans ses *Mémoires* (1).

M. Robinet ajoute que l'omission qu'il regrette s'explique par l'omission du beau travail de M. Marchand dans le *Dictionnaire des analyses chimiques*, édition de 1859, ouvrage auquel il avait cru pouvoir se fier.

M. Guibourt rend compte très-sommairement de quelques essais qu'il a entrepris pour préciser les meilleures conditions de la préparation et de la conservation de la pepsine, ainsi que

(1) Voici cette composition de l'eau de mer, telle qu'elle a été donnée par M. Marchand, sur de l'eau prise à deux lieues au large devant le port de Fécamp. La densité de cette eau était 1026 à 15°. Elle a fourni à l'analyse.

Principes dissous.	Pour un kilogr.	Pour un litre.
	litre	litre.
Air atmosphérique	0,0120	0,0123
Acide carbonique libre	Traces.	Traces.
— sulfhydrique libre	Traces.	Traces.
— chlorhydrique libre (*dans l'atmosphère marine*)	Indices tr. faibles.	Indices tr. faibles.
Acide iodhydrique libre (*dans l'atmosphère marine*)	Indices douteux.	Indices douteux.
	gr.	gr.
Chlorure de potassium	0,09763	0,10019
— de sodium	26,09300	26,78913
— de lithium	0,00042	0,00043
— d'ammonium	0,00178	0,00183
— de magnésium	3,19300	3,27700
Iodure de sodium	0,00920	0,00944
Bromure de sodium	0,10605	0,10882
— de magnésium	0,03084	0,03165
Sulfate de chaux	0,90170	0,92540
— de potasse	0,00919	0,00943
— de soude	2,57250	2,64012
— de magnésie	0,32736	0,33597
Phosphate de magnésie	00,0046	0,00047
— ammoniaco-magnésien	Indices.	Indices.
Carbonate de chaux	0,13600	0,13957
— de magnésie	Traces.	Traces.
— de fer	0,00021	0,00021
— de manganèse	Indices.	Indices.
Acide silicique	0,01420	0,01457
Matière organique	Indices.	Indices.
Eau pure	966,50646	991,91577
Total	1000,00000	1026,30000

l'action des acides dans l'acte de la désagrégation de la fibrine. Il a reconnu que la pepsine se conserve fort bien pendant au moins deux ans et que l'acide lactique est, de tous les acides qu'il a essayés, celui qui aide le plus à la désagrégation de la fibrine. Cependant, indécis encore pour résoudre diverses questions secondaires, il propose d'ajourner la lecture du rapport.

M. Boudet pense au contraire qu'il est du plus grand intérêt de communiquer à la Société toute la partie du rapport qui a trait aux expériences précédentes.

MM. Reveil, Leconte et Hottot fils prennent successivement la parole à propos de cette communication et présentent quelques observations pratiques sur les phénomènes de désagrégation de la fibrine et du rendement variable des estomacs de mouton.

M. Gaultier de Claubry rend compte à la Société des expériences qu'il a entreprises pour rendre solubles sans l'intervention de l'alcool les diverses matières colorantes dérivées de l'aniline. L'extrait de saponaire d'Égypte convient en particulier pour cet objet. M. Gaultier de Claubry met sous les yeux de la Société divers échantillons de laine et de soie teints par son procédé et répète les principales expériences qu'il expose.

M. Lefort, au nom de M. Robinet et au sien, lit à la Société un mémoire relatif à l'examen de l'eau d'un puisard creusé à Nevers à 100 mètres de la Loire. L'eau de la Loire marquant 5 à 7° à l'hydrotimètre, l'eau du puisard accuse 20 à 25°.

M. Vuaflart présente à la Société, de la part de M. Mollier, la formule et un échantillon de sirop antiscorbutique préparé à froid. Ce travail est renvoyé à l'examen d'une commission composée de MM. Vuaflart, Dubail et Mayet.

M. J. Regnauld présente un travail sur les changements de volumes consécutifs à la saturation des dissolutions alcalines par les acides. Il résulte des expériences dont il donne l'analyse que les solutions aqueuses des hydrates alcalins, hydrates de potasse, de soude, de baryte, d'oxyde de thallium et les solutions aqueuses d'ammoniaque et d'éthylamine produisent, en se combinant aux acides, deux phénomènes inverses, une dilatation pour les premières, une contraction pour les secondes.

M. Buignet fait observer, à la suite de cette communication, combien il est en apparence contraire aux théories reçues dans

la science de voir des corps doués d'une action réciproque aussi énergique que celle qui existe entre les acides et les alcalis donner lieu, par leur mélange, à une augmentation de volume qui va jusqu'aux trois centièmes du volume théorique total.

Quant à l'explication de ce singulier phénomène, il fait remarquer que l'acide sulfurique et la potasse ont, à l'état d'isolement, une très-grande affinité pour l'eau, et que cette affinité cesse au moment où ils se combinent pour former du sulfate de potasse. L'augmentation de volume qui s'observe après la réaction ne peut-elle pas provenir de ce que l'eau primitivement combinée reprendrait, en devenant libre, la densité qui lui appartient dans les conditions ordinaires?

MM. Leconte, Guibourt et Roussin présentent quelques observations théoriques au sujet de l'interprétation de ces phénomènes.

La séance est levée à quatre heures un quart.

CHRONIQUE.

— L'assemblée générale de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine a eu lieu lundi 3 avril, à l'École de pharmacie, sous la présidence de M. Collas. M. Am. Vée secrétaire général, a présenté le compte rendu des travaux du conseil d'administration pendant l'année 1864. Les élections ont terminé la séance.

Cent quatre-vingt-un sociétaires ont pris part au vote. Ont été nommés à une très-grande majorité :

Vice-président : M. Massignon;

Conseillers : MM. Collas, Ferrand, Boucher, Caroz, Desnoix.

Le conseil d'administration, pour l'année 1865-1866, est ainsi composé :

MM. Em. GENEVOIS, *Président.*
MASSIGNON, *Vice-Président.*
Am. VÉE, *Secrétaire Général.*
LEPRAT, *Secrétaire Adjoint.*
BUIRAT, *Trésorier.*
BOURIÈRES, NAUDINAT, JOBERT, BOUTEREAU, MALLARD, COLLAS, FERRAND, BOUCHER, CAROZ, DESNOIX, *Conseillers.*

Dans la première partie de la séance, la distribution annuelle des prix aux élèves stagiaires a eu lieu, à la suite du rapport présenté par M. Naudinat, dans l'ordre ci-dessous :

PREMIÈRE DIVISION. — (QUATRE ANNÉES DE STAGE EN PLUS.)

RAPPEL DE PRIX.

MM. COLLENS (JOHN), né à Londres, élève chez M. HOGG.
TEISSÈDRE (GUILLAUME-ÉLIE), né à Cransac, élève chez M. GUYOT DE GRANDMAISON.

PREMIER PRIX.

MM. CHAUMEZIÈRE (EUGÈNE-JOSEPH), né à Charchigné, élève de M. BÉGUIN.
PITRON (GEORGES-AMAND), né à Magny-la-Campagne, élève chez M. GUILLEMETTE.

DEUXIÈME PRIX.

MM. AILLET (LÉON-PAUL), né à Montebourg, élève chez M. MARCOTTE.
BERNARD (ÉMILE-ANDRÉ-RAYMOND-MARIE), né à Châteauneuf, élève chez M. CHALLONNEAU.

PREMIÈRE MENTION, AVEC LIVRES.

M. DESAUX (THÉOTIME), né à Vaudoncourt, élève chez M. SURBLED.

DEUXIÈME MENTION, AVEC LIVRES.

MM. PLAZE (JOSEPH), né à Saint-Bernet, élève chez M. FAUCHER.
GILLET (CHARLES), né à Chevillon, élève chez M. DIETRICH.

DEUXIÈME DIVISION. — (TROIS ANNÉES DE STAGE.)

PREMIER PRIX.

MM. BOISSERANT (CHARLES-FÉLIX), né à Lagnieu, elève chez M. BOURGEAUD.
LEGRAND (PIERRE-JOSEPH-NARCISSE), né à Beauvais, élève chez M. REYMOND.

DEUXIÈME PRIX.

MM. MOUNOD (JEAN), né à Castelnaudary, élève chez M. ROYER.
BLOT (JULIEN-EUGÈNE), né à Colombey-lez-Choiseul, élève chez M. BOURIÈRES.

MENTION AVEC LIVRES.

MM. ROBIN (LOUIS-ERNEST), né à Blénod-lez-Toul, élève chez M. GARDY.
PELLIER (MARIE-EUGÈNE-FRANÇOIS), né à Lons-le-Saulnier, élève chez M. QUENTIN.

TROISIÈME DIVISION. — (Deux années de stage.)

Premier prix.

MM. DUQUESNEL (Paul), né à Beaumont, élève chez M. Schaeuffèle.
PASQUERON DE PONTMERVAULT (Alexandre), né à Vivonne, élève chez M. Galy.

Deuxième prix.

M. EUDES (Émile), né à Roncey, élève chez M. Soubert.

Troisième prix.

M. PAIRONE (Giacomo-Julio), né à Envie (Piémont), élève chez M. Demailly.

Mention honorable, avec livres.

MM. HU (Jules), né à Valenciennes, élève chez M. Koch.
DANGREAU (Achille), né à Valenciennes, élève chez M. Garnier.

— L'École supérieure de pharmacie de Paris vient de perdre un de ses professeurs, M. Achille Valenciennes, mort le 15 avril dernier, à la suite d'une longue maladie. M. A. Valenciennes était membre de l'Institut, professeur au muséum d'histoire naturelle et maître de conférence à l'École normale. Il avait été l'ami de M. de Humboldt et le collaborateur de Cuvier. Les nombreux services qu'il a rendus à la science ont été rappelés sur sa tombe par M. Blanchard au nom de l'Institut, par M. Quatrefages au nom du muséum, et par M. Gaultier de Claubry au nom de l'École supérieure de pharmacie.

— Le concours de l'internat en pharmacie des hôpitaux de Paris vient de se terminer. Voici la liste, par ordre de mérite, des trente-trois candidats reçus :

MM. Bornet, Dumenil, Guelliot, Vigier, Barret, Frey, Cassan, Brissaud, Picard, Besson, Duprey, Grave, Mette, Soullier, Quiserne, Leroy, Marquez, Lambert, Lair, Matel-Tarin, Ronceray, Lamieussens-Brigthosse, Doubrères, Bonnard, Pons, le Cuziat, Bonnefon, Morand, Nedelec, Couren, Duval, Maheut, Nief.

MINISTÈRE DE LA GUERRE.

Concours pour les emplois de pharmacien-élève à l'École impériale du service de santé militaire de Strasbourg.

Un concours pour les emplois de pharmacien-élève à l'École impériale du service de santé militaire de Strasbourg aura lieu à Strasbourg, le 10 septembre 1865; à Lyon, le 15 septembre; à Montpellier, le 18 septembre; à Toulouse, le 21 septembre; à Bordeaux, le 24 septembre, et à Paris, le 27 septembre.

Voici quelles sont les conditions pour être admis à ce concours :

1° Être né ou naturalisé Français;

2° Être reconnu apte à servir activement dans l'armée;

3° Avoir eu moins de vingt et un ans au 1er janvier de l'année courante;

4° Être pourvu du diplôme de bachelier ès sciences.

Les élèves ne sont pas obligés de remplir préalablement la condition de trois années de stage dans une pharmacie civile; elles sont remplacées par trois années de service au Val-de-Grâce et dans les hôpitaux. Ils sont appelés, à la fin de la troisième année d'études, à subir les examens probatoires pour le titre de pharmacien de première classe.

Les élèves qui ont quatre ou huit inscriptions pour le titre de pharmacien de première classe, sont également admis à prendre part au concours jusqu'à l'âge de vingt-trois ans.

Des bourses, des demi-bourses et des trousseaux sont accordés aux élèves qui ont fait constater l'insuffisance des ressources de leur famille pour leur entretien à l'École.

Les frais d'inscriptions, de conférences, d'exercices pratiques, d'examens, etc., sont payés par le ministre de la guerre.

La durée des études est de trois années.

Les élèves reçus pharmaciens de première classe, sont admis en qualité de stagiaires à l'École du Val-de-Grâce. Ils reçoivent

pendant leur séjour à l'École, 2,160 fr. par an et une indemnité de première mise d'habillement fixée à 500 fr.

(Voir *le Moniteur universel* du 9 avril 1865, pour les formalités préliminaires, la forme et la nature des épreuves, la concession des places gratuites, etc.)

REVUE MÉDICALE.

Sur la maladie épidémique de Saint-Pétersbourg.

Après les renseignements contradictoires et empreints d'exagération fournis par les journaux politiques, arrivent enfin des documents scientifiques sérieux. C'est d'abord une communication du docteur Tillner, de Saint-Pétersbourg, médecin de S. A. I. la grande-duchesse Marie, au docteur Galligo, de Florence; c'est ensuite une relation beaucoup plus détaillée du docteur Hermann, médecin attaché à l'un des hôpitaux de Saint-Pétersbourg, publiée d'abord dans un journal de cette ville, analysée ensuite dans un recueil allemand, et traduite de celui-ci par M. Charcot pour la *Gazette hebdomadaire* (14 avril 1865).

Cette maladie n'est pas la peste, ainsi que le bruit en avait couru; elle n'est pas non plus le typhus exanthématique; c'est une espèce morbide distincte, ne relevant que d'elle-même, qui naguère a régné épidémiquement en diverses contrées de l'Europe, en Irlande surtout, ainsi qu'en Écosse, et que les auteurs anglais ont les premiers étudiée et décrite sous le nom de *fièvre à rechute* (*relapsing fever*). Sa dernière apparition dans ces deux contrées est de 1842 à 1843 ; elle s'est aussi montrée à Londres en 1847, où elle a régné de concert avec le typhus fever et la fièvre typhoïde. M. Tholozan, qui l'a observée en Crimée, lors du siége de Sébastopol, est l'auteur d'une étude intéressante sur cette fièvre.

La fièvre à rechute simple ou de forme bilieuse s'est montrée à Saint-Pétersbourg, pour la première fois, pendant l'été de 1864. Les premières observations, qui ont été recueillies par

M. Hermann à l'hôpital d'Obuchoff, datent du mois d'août 1864; depuis cette époque, les faits analogues se sont multipliés de toutes parts. La maladie mérite d'autant plus de fixer l'attention des médecins, que, dans sa forme bilieuse, c'est une affection grave et qui fait de nombreuses victimes.

Considérée dans son type d'entier développement, elle est constituée par une série de deux, plus rarement de trois accès fébriles, séparés par une période de rémission très-accusée. Le moment où se termine chaque accès est marqué par un brusque apaisement du mouvement fébrile. Les localisations les plus constantes se font sur la rate, qui acquiert des dimensions parfois considérables, et sur l'appareil biliaire.

L'invasion est brusque, elle s'annonce tantôt par un frisson violent, qui peut se répéter une deuxième fois, tantôt, et plus souvent, par des frissons erratiques.

La céphalalgie, une soif vive, l'anorexie, des vomissements, une prostration plus ou moins profonde, se déclarent ensuite. A ces symptômes, il se joint tantôt de la diarrhée, tantôt de la constipation. Un sentiment de brisement des membres, des douleurs musculaires ou articulaires simulant celles du rhumatisme, se manifestent parfois dès cette période, et persistent ensuite pendant toute la durée du cours de la maladie.

Au bout d'environ vingt-quatre heures, apparaissent les symptômes de la maladie constituée. La face est rouge, la physionomie s'altère; fréquemment il se manifeste dès le troisième ou le quatrième jour une légère teinte ictérique. Céphalalgie gravative; la peau est chaude et sèche; quelquefois cependant on observe une certaine tendance à la moiteur. La température s'élève à 39, 40, ou même 41 degrés centigrades, et l'on compte de 20 à 22 inspirations à la minute. Fréquemment il y a du météorisme; le foie est légèrement tuméfié, et à peu près constamment le volume de la rate s'accroît. Soif vive; anorexie complète; selles habituellement molles, abondantes, et d'une coloration jaune clair. L'urine rare présente une réaction fortement acide et contient de temps à autre des traces d'albumine; son poids spécifique est de 1,016, 1,024; dans les rémissions il descend à 1,009. Les douleurs musculaires persistent sans discontinuer; il y a un sentiment de pros-

tration profonde et une sorte d'apathie. Le pouls, dès le premier jour, bat de 100 à 120 fois par minute; plus tard il donne jusqu'à 100 ou même 140 pulsations. Jactitation, insomnie et quelquefois délire. Cet état dure sept jours en moyenne (quatre jours au moins, dix au plus); puis, au moment où tous les symptômes paraissent avoir atteint leur plus grande violence, ils s'amendent, ou même disparaissent tout à coup, le plus souvent à la suite de sueurs copieuses; après quoi survient un sentiment de bien-être. Le malade, faible encore et anémique, paraît cependant entrer en convalescence. Mais ce n'est là toutefois qu'un temps d'arrêt, du moins le plus souvent, car, en règle générale, de quatre à dix jours après la cessation de ce qu'on pourrait appeler le premier accès, il survient tout à coup, et sans cause apparente, une rechute dans laquelle tous les symptômes caractéristiques se montrent de nouveau, mais généralement avec une intensité moindre. Ces deux accès constituent habituellement toute la maladie; on a vu cependant les rechutes se reproduire une seconde et même une troisième fois.

Dans les cas les plus graves, la mort peut avoir lieu dans le premier accès. Une prostration profonde, l'état hydrémique, l'hydropisie générale, le délire suivi de coma, tels sont les symptômes qui annoncent la terminaison fatale. Les convulsions n'ont été observées que dans un seul cas.

Telle est la forme simple de la fièvre à rechute; la forme bilieuse (*febris recurrens biliosa*, *biliose typhoid*) en diffère seulement par la prédominance des symptômes hépatiques. Dès l'origine, on observe des vomissements bilieux presque incessants, l'ictère est plus prononcé; il s'y joint de bonne heure des accidents cérébraux, un état de collapsus, en même temps que des hémorrhagies s'opèrent par diverses voies, et ainsi se trouve reproduit le tableau symptomatique de l'ictère grave. Le pronostic, en pareil cas, est des plus sérieux, mais il ne faut encore désespérer de rien : alors même que le coma persiste depuis plusieurs jours, on peut voir sous l'influence des moyens irritants, et surtout des affusions froides, la guérison survenir. Les cas les plus graves sont ceux dans lesquels le malade rend des selles liquides, noirâtres, et vomit une matière noire semblable à du marc de café, ou du sang moins altéré. La teinte icté-

rique est alors poussée à l'extrême; le coma et l'état de collapsus (algidité, cyanose des extrémités) sont aussi prononcés que possible, et la terminaison fatale a lieu, en général, du dixième au douzième jour de la maladie. Dans la forme bilieuse, l'étude méthodique des symptômes fébriles a donné des résultats qui méritent d'être signalés. Après la période prodromique, qui, en général, est de courte durée, la température s'élève à 40, 41, ou même 42 degrés centigrades; dans la matinée on observe habituellement une rémission marquée par un abaissement d'un demi-degré à 1 degré centigrade. Pendant les intermissions, la température reprend le niveau normal ou même descend plus bas. Le pouls, durant l'accès, oscille entre 100 et 160; dans les intermissions il donne seulement de 45 à 72 battements à la minute; il est presque toujours petit, et sa fréquence s'accroît sous l'influence des moindres excitations; jamais il ne s'est montré dicrote. La durée de la période d'intermission, varie entre quatre et dix jours.

Maintes fois on a essayé, mais toujours sans succès, de prévenir par l'administration du sulfate de quinine l'apparition des rechutes.

L'accès se termine en général brusquement, et sa terminaison est marquée par des phénomènes critiques, le plus souvent par des sueurs profuses qui persistent pendant douze, vingt-quatre ou même trente-six heures. Dans le même temps le pouls descend rapidement de 100, 120, à 60 ou 40 pulsations. La température s'abaisse de 1°,5 à 3 ou 4 degrés centigrades; après cela l'apyrexie est complète. Rarement le retour à l'état normal s'opère lentement, progressivement, par *lysis*, et cela n'a lieu que dans les cas où il existe quelque complication.

Parmi les symptômes les plus caractéristiques de la fièvre à rechute, il faut citer l'état de collapsus (algidité, cyanose), les douleurs rhumatoïdes et surtout la tuméfaction de la rate; celle-ci est appréciable dès le deuxième ou le troisième jour de la maladie. La détumescence de l'organe s'opère au contraire très-lentement; les vomissements de sang plus ou moins altéré appartiennent surtout à la forme bilieuse.

La *durée* totale de la maladie varie de 21,23 jours à 30,40 ou même 52 jours. Elle dépasse, comme on voit, la durée moyenne

du typhus. La mortalité a été, pour les faits observés à l'hôpital d'Obuchoff, de 10,77 pour 100. La forme bilieuse est de beaucoup la plus redoutable, surtout lorsqu'elle s'accompagne de symptômes uréniques ou cholériformes, car alors les malades succombent dans la proportion de 2 sur 3.

Voici l'indication sommaire des faits nécroscopiques les plus importants : la *rate* est à peu près toujours (toujours suivant le docteur Hermann) augmentée de volume; son poids peut s'élever jusqu'à trois livres. Le parenchyme splénique est friable, remarquablement granulé; les corpuscules de Malpighi présentent habituellement des dimensions considérables.

Le *foie* est tuméfié comme la rate, mais à un degré bien moindre. Les cellules hépatiques ont perdu leur transparence et renferment d'abondantes granulations graisseuses. Dans certains cas, suivant le docteur Hermann, on trouve en outre, au milieu des acini, des dépôts constitués par une matière grasse qui présente ce caractère particulier, qu'elle ne se divise pas sous forme de gouttelettes et qu'elle ne se dissout pas dans l'éther. La vésicule biliaire est distendue par une bile épaisse. Jamais il n'existe d'obstruction dans le trajet du canal cholédoque, mais l'orifice duodénal de ce conduit et la membrane muqueuse du duodénum elle-même, ainsi que la muqueuse gastrique, portent habituellement les traces d'une inflammation catarrhale intense, avec accompagnement d'hémorrhagies capillaires dans certains cas; dans l'intestin grêle, la membrane muqueuse est aussi parfois injectée, mais d'ailleurs on n'y rencontre aucune altération des glandes de Peyer ou des follicules isolés.

La dégénération graisseuse des cellules épithéliales du rein est chose fréquente. En général, les centres nerveux, ainsi que les nerfs périphériques, ne présentent aucune altération appréciable. Les fibres musculaires du cœur sont, au contraire, souvent le siége de la dégénération granuleuse, et, en même temps, les muscles de la vie animale, ceux des bras et des mollets en particulier présentent des traces évidentes de dégénération graisseuse.

En ce qui concerne l'étiologie, il faut signaler au premier rang le caractère contagieux de la maladie : plusieurs médecins et plusieurs personnes attachées au service des hôpitaux en ont

été atteints. En général, on compte peu de victimes dans les classes moyennes, et principalement dans les hautes classes; elles ont été au contraire surtout nombreuses parmi les ouvriers jeunes et vigoureux. L'épidémie s'est développée pendant l'été de 1864 (juin et juillet); elle a continué à sévir pendant l'automne et l'hiver de 1864-65; elle n'est pas encore éteinte aujourd'hui. Parmi les circonstances qui paraissent avoir concouru à son développement, il faut citer l'encombrement, l'usage des pommes de terre malades et d'un pain altéré par la présence de l'ergot de seigle. L'abus des boissons spiritueuses prédispose à contracter la maladie.

Suivant le professeur Botkin, il ne se serait présenté aucun cas de typhus ou de fièvre typhoïde dans le service de la clinique depuis le début de l'épidémie.

La fièvre à rechute était, paraît-il, inconnue à Saint-Pétersbourg avant le développement de l'épidémie actuelle, mais au rapport du docteur Bernstein (d'Odessa), elle aurait régné dans cette dernière ville pendant l'année 1863.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

Dosage de l'arsenic; par M. WITTSTEIN (1). — **Solubilité de l'arséniate de magnésie et d'ammoniaque**; par M. FRÉSÉNIUS (2). — C'est à Levol que l'on est redevable de l'idée de doser l'arsenic à l'état d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque (*Annuaire de chimie* 1847, p. 81), après qu'il eut reconnu que ce sel double offre une si grande ressemblance avec le phosphate double correspondant.

M. Frésénius vient d'étudier la solubilité dans différents véhicules de cet arséniate, lequel, séché à 100°, perd de l'eau,

---

(1) *Zeitschr. anal. chem.*, 1863, t. II, p. 20.
(2) *Ib.*, 1864, t. III, p. 207.

comme on sait, et ne se formule plus que par $AsO^5 2MgO + Az H^4O +$ aq. Voici les résultats

1° Solubilité dans l'eau pure.

1 partie de ce sel se dissout dans 2656 part. d'eau pure, à 15° C. ; soit
1 partie de sel anhydre pour 2788 part. d'eau pure, à 15° C.;

2° Solubilité dans de l'eau ammoniacale (eau distill. 3 part., ammon. de 0,96 de D, 1 p.).

1 partie de sel anhydre pour 15786 ;
1 partie de sel séché à 100° pour 15038 ;

3° Solubilité dans du sel ammoniac (eau dist. 70 p. Cl Am 1 p.).

1 partie de sel séché à 100° pour 1,315 part. de dissolution ;
1 partie de sel anhydre pour 1380 p. ;

4° Solubilité dans un liquide formé de HO 7 part. et Cl Am 1 part.

1 partie de sel anhydre pour 886 p. de dissolution ;
1 partie séché à 100° pour 8,439 p. de dissolution ;

5° Dans un liquide contenant $Az H^3 +$ aq. de 0,96 de D 10 parties, Cl Am 1 p., HO 60 p.

La solubilité est la suivante :
1 part. de sel anhydre pour 3014 p. de dissolvant ;
1 partie de sel séché à 100° pour 2871 p. de dissolvant.

Ayant remarqué que cet arséniate double perd de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe à 100° C., M. Wittstein est revenu au procédé Levol qui consiste à expulser complétement cet alcali au moyen de la calcination à l'abri de toute influence réductrice, ce qui donne un produit ayant pour formule $AsO^5 2MgO$. Pour cela il commence par chauffer le sel au bain de sable au moyen d'une faible lampe à esprit-de-vin. Quand il ne se développe plus d'ammoniaque, la couleur blanche du sel se ternit un peu; enfin on éloigne le bain de sable et l'on porte à une température voisine du rouge.

H. Rose a vérifié ce procédé et discuté les reproches adressés à celui qui consiste à sécher à 100°. Toutefois il préfère ce dernier parce que dit-il, rien ne prouve que, sous l'influence d'une température rouge, il ne se perde un peu d'arsenic (1).

---

(1) Pourquoi ne fusionnerait-on pas les deux procédés ? Après avoir pesé le sel séché à 100° C. on le soumettrait à la calcination, et afin de le réduire à l'état de $As O^5 2 MgO$; c'est du moins ce que nous avons fait avec succès, à plusieurs reprises, à l'occasion de nos recherches sur l'acide *chloroarsénique*, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, mars 1865.

J. N.

Dosage de l'acide azotique dans les eaux potables; par M. WELTZIEN (1).— Le mode de dosage le plus sûr est, selon l'auteur, celui qui consiste à réduire les azotates en azote gazeux. Après avoir fait évaporer, on ajoute du carbonate de soude afin de précipiter la chaux et la magnésie et de fixer sur la soude l'acide azotique qui était combiné avec eux. On évapore à siccité, on mélange avec du cuivre obtenu par réduction de l'oxyde au moyen de l'hydrogène et l'on chauffe dans un tube à combustion dont on a expulsé l'air au moyen d'un courant de gaz carbonique.

Le reste comme pour le dosage de l'azote d'après le procédé de M. Dumas.

Les résultats obtenus avec des mélanges préparés exprès sont très-concordants. De plus, M. Weltzien a observé sur les eaux potables de Carlsruhe ce fait que M. Boussingault avait constaté sur les eaux potables de Paris, savoir que si les eaux de source sont généralement pauvres en azotates, celles des puits *intra muros* en contiennent d'autant plus que ceux-ci sont plus voisins des fosses d'aisance et autres dépôts de matières animale (2).

Nouveau procédé d'épuration à l'usage des eaux potables; par M. SCHEERER (3) — Sous ce titre, le *Notizblatt* donne un procédé que M. Scheerer vient de faire breveter et qui repose sur la propriété que possède le sulfate de sesquioxyde de fer neutre de précipiter les matières organiques en dissolution dans l'eau et de former avec elles un dépôt insoluble. Il faut éviter un excès de sulfate et par conséquent n'ajouter que la quantité strictement nécessaire (4).

---

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. XXXII, p. 215.

(2) Boussingault, *Agronomie, chimie agricole et physiologie*, t. II (1861).

(3) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 79.

(4) Tout cela a été dit par M. Péligot, dans le mémoire où il fait connaître cette propriété des sels de fer. A cette occasion il a fait voir que beaucoup

Action de quelques métaux sur les chlorures; par M. BOETTGER (1). — L'aluminium en feuilles minces peut être trituré impunément avec le bichlorure de mercure, tant qu'on opère à sec, tout comme le zinc ou le fer en limaille. Mais vient-on à ajouter quelques gouttes d'eau, le mélange s'échauffe et il se forme un amalgame avec l'un ou l'autre de ces métaux

Si l'on ajoute de cet aluminium à une dissolution de bichlorure de platine, la décomposition se fait instantanément, de l'hydrogène se dégage avec effervescence et il se dépose du noir de platine; l'aluminium reste à l'état de chlorure.

Dans les mêmes circonstances, le chlorure d'or donne de l'or en poudre.

L'aluminium en feuilles très-minces ne brûle pas dans le chlore à la température ordinaire. Pour obtenir une combustion intense, il faut prendre une corde de piano en laiton, l'entourer de cuivre battu et recouvrir celui-ci légèrement d'aluminium en feuilles, et plonger enfin dans un flacon de chlore à large ouverture.

Action du gaz de houille sur le sulfite cuivreux; par M. BOETTGER (1). — En faisant dissoudre à saturation du sulfite cuivreux dans de l'hyposulfite de soude, ajoutant ensuite quelques gouttes d'ammoniaque et faisant barboter à l'abri de l'air dans cette dissolution, un courant de gaz d'éclairage débarrassé de soufre et d'acide carbonique, le liquide se colore en rouge de sang, mais ne donne aucun précipité.

---

de dissolutions métalliques partagent cette propriété, non-seulement les sels de fer, mais encore ceux de cuivre, de plomb et l'azotate d'argent.

Un excès de dissolvant peut redissoudre le précipité. (V. aux *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 729, le mémoire de M. Péligot sous ce titre : *Recherche des matières organiques contenues dans les eaux*).

J. N.

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 257.
(2) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 271.

Cette réaction ne se produit ni avec le gaz-résine ni avec celui qu'on a retiré des schistes bitumineux.

L'auteur s'est assuré que cette réaction n'a rien de commun avec celle que produit l'acétylène (ce journal, t. XXXVIII, p. 79); il l'attribue à une matière non encore isolée et particulière au gaz d'éclairage préparé avec la houille.

Conservation de la viande fraîche; par M. BUSCH (1). — M. Busch opère sur une grande échelle à Rio-Janero où la viande est pour rien (plus haut, p. 156). Il la met en état de supporter impunément le voyage transatlantique.

Après avoir désossé la viande, il la place pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de coaguler l'albumine; il fait sécher dans un courant d'air, ensuite il expose le produit à du gaz sulfureux de façon à l'en pénétrer, enfin il le recouvre d'un enduit de gélatine.

Si la viande doit séjourner à bord, on la met à l'abri de l'air en la recouvrant d'une couche de suif (2).

Sur la solanine des pommes de terre; par M. HAAF (3). — L'auteur a trouvé de la solanine dans les pommes de terre vieilles et dans les jeunes. Les premières avaient germé dans une cave; avant de les examiner, on avait soigneusement élagué les pousses.

---

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 64.

(2) C'est Braconnot qui a le premier, employé l'acide sulfureux pour conserver la viande, emploi qui nous paraît peu hygiénique (V. Braconnot, sa vie et ses travaux, p. 96.) L'emploi de la gélatine a fait son entrée dans le monde à l'exposition universelle de 1855 sous le nom de *conservatine*, associée, il est vrai, à du sucre et de la gomme. Cette dernière avait été proposée vers l'année 1846, par M. Millon, pour servir d'enveloppe protectrice, et des viandes conservées à la gomme avaient fait impunément la traversée de l'Atlantique. Tous ces emplois et bien d'autres ont échoué devant la répugnance du public pour les aliments conservés chimiquement.

J. N.

(3) *Neu. Repert. für Pharm.*, t. XIII, p. 560.

Les tubercules jeunes avaient été recueillis au mois de juillet; ils étaient venus dans un terrain argilo-sableux.

La solanine a été extraite par les procédés ordinaires, savoir : extraction au moyen de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, traitement par un lait de chaux, puis par de l'alcool bouillant et évaporation à siccité du liquide verdâtre qui s'est écoulé par le filtre. Reprenant le résidu par l'alcool chaud et soumettant à une nouvelle évaporation, on obtient la solanine pure.

Les épluchures en contiennent plus que la partie charnue. Voici, au reste, les résultats, calculés sur 500 grammes :

	Tuberc. germ.	Tuberc. jeunes.
Le tubercule entier contient en solanine. .	0,21	0,16
La partie charnue.	0,16	0.12
Les épluchures.	0,24	0,18

Ces faits justifient l'opinion suivant laquelle les pommes de terre trop jeunes ou trop vieilles sont en général malsaines surtout pour les personnes qui en font leur nourriture principale. Les symptômes éprouvés sont ceux du choléra.

Cuites à l'eau, elles offrent moins de danger, la solanine ayant été, en majeure partie, éliminée par voie de dissolution.

Sur des mélanges réfrigérants; par M. Hanamann (1). — Trois séries d'expériences ont été tentées par l'auteur, pour déterminer l'influence que la nature et la quantité de substances salines peut exercer sur la température du mélange. Dans la première série, il n'opéra que sur un sel, dans la seconde sur deux sels, et dans la troisième sur trois qu'il mit en contact avec des proportions déterminées d'eau. Voici les résultats :

Série I. — *Sel et eau employés par parties égales.*

	La température baisse de
1. Azotate d'ammoniaque.	25,0
2. Chlorhydrate d'ammoniaque.	14,0
3. Chlorure de potassium.	12,0
4. Azotate de potasse.	10,0
5. — de soude.	9,5

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIII, p. 315.

6. Sulfate d'ammoniaque	8,0
7. — de soude	7,5
8. — de potasse	4,5
9. Chlorure de sodium	4,0

SÉRIE II. — *Deux sels, une demi-partie de chacun pour une partie d'eau.*

1. Sulfate de soude et azotate d'ammoniaque	26° C.
2. Sel ammoniac et azotate d'ammoniaque	22
3. Chlorure de potassium et azotate d'ammoniaque	20
4. Azotate de potasse et sel ammoniac	19
5. Sulfate de soude et sel ammoniac	19
6. Azotate de soude et sel ammoniac	17
7. — et chlorure de potassium	11
8. Chlorure de sodium et azotate de potasse	10
9. Azotate d'ammoniaque et azotate de potasse	22
10. Sulfate de soude et azotate de potasse	10

SÉRIE III. — *Trois sels pris par parties égales; la quantité d'eau employée était égale à la somme du poids des sels.*

1. Sulfate de soude, azotate de potasse, azotate d'ammoniaque.	de 17° à 26° C.
2. Sel ammoniac, sulfate de soude, azotate de potasse.	de 17° à 23° »
3. Azotate de potasse, azotate de soude, azotate d'ammoniaque.	de 16° à 27° »

Préparation de la naphtylammine et de ses sels; par M. BOETTGER (1). — D'après M. Boettger, les sels de naphtylammine se préparent très-facilement, d'après un procédé qui n'est qu'une modification du procédé Roussin (ce journal, t. XLVI, p. 73). On fait dissoudre à chaud la nitronaphtaline dans de l'alcool ordinaire que l'on additionne ensuite de son volume d'acide chlorhydrique et enfin d'une quantité suffisante d'étain en lames ou en grenaille; de l'hydrogène se dégage en abondance, et au bout de très-peu de temps on a une dissolution limpide, laquelle filtrée, abandonne par refroidissement, des verrues cristallines de chlorhydrate de naphtylammine. Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on emploie de l'acide sulfurique étendu, on obtient tout aussi facilement du sulfate de naphtylammine.

Avec la dissolution concentrée de chlorhydrate de naphtylammine et l'azotite de potasse ou de soude, on a sans peine

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 266.

un précipité rouge, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Si l'on remplace cet azotite par du perchlorure de fer ou par du permanganate de potasse, il se produit, au contraire un pigment bleu, également insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool qu'il colore en violet.

Analyse de la faine; par MM. BRANDL et RAKOWIECKI (1). — En raison des propriétés toxiques de la noix du hêtre, les auteurs ont soumis ce fruit à l'analyse. A côté de l'albumine, de la fécule, de la résine, de la gomme et du sucre, ils ont trouvé de l'acide citrique, de l'acide oxalique, du tannin verdissant les sels de fer, et enfin un alcaloïde liquide : de la triméthylamine. La matière grasse se composait de stéarine et de palmitine.

Sur l'altérabilité de l'acide oxalique; par M. WITTSTEIN (2). — **Même sujet**; par M. MOHR (3). — L'acide oxalique en dissolution s'altère d'une manière sensible à la lumière solaire, et doit par conséquent être conservé à l'ombre. Ce fait sur lequel M. Wittstein rappelle l'attention, vient d'être confirmé par MM. Pettenkofer et Mohr, et explique en même temps la sensibilité photogénique de l'oxalate de sesqui-oxyde de fer signalée, il y a quelques années, par M. Draper (4). En effet, ce sel résume en lui deux caractères qui s'ajoutent ; d'une part, l'acide oxalique tend à fixer de l'oxygène, de l'autre, l'oxyde de fer est capable de céder de ce gaz. Sous l'influence de la lumière, la combustion se fait avec une telle activité, qu'il se dé-

---

(1) *Chem. Centralbl.* 1865, p. 144.

(2) *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. I, p. 497.

(3) *Ibid.*, t. III, p. 8.

(4) En 1857, il s'en est servi pour mesurer l'activité chimique des rayons solaires en déterminant la quantité d'or qui a été réduit du chlorure d'or, par un mélange insolé, formé d'oxalate et de sesqui-chlorure de fer. Pareilles recherches ont été publiées en 1858 par Fowler, et depuis par M. Niepce de Saint-Victor.

M. Fowler a employé l'oxalate d'ammoniaque et le bichlorure de mercure, M. Niepce, l'acide oxalique et l'azotate d'urane (V. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. XLIX, p. 368).

Ces faits ont été en partie confirmés par M. Seekamp, qui reconnut que le

gage de l'acide carbonique, et qu'il se dépose des cristaux d'oxalate de protoxyde de fer.

A l'état isolé, l'acide oxalique est bien moins altérable que ne l'est la combinaison avec le sesqui-oxyde de fer; toutefois il l'est assez pour qu'une dissolution titrée d'acide oxalique perde, au bout de quelque temps de son titre, si elle n'est pas conservée à l'abri de la lumière.

M. Mohr signale encore comme devant être conservées dans l'obscurité d'autres combinaisons souvent employées dans l'analyse par liqueurs titrées.

De ce nombre : le prussiate rouge (1), puis le tartrate de cuivre alcalin ou liqueur cupro-tartrique, qui, comme on sait (ce *Journal*, T. XLIV, p. 453), donne facilement lieu à un dépôt de protoxyde de cuivre; M. Mohr soupçonne aussi l'hyposulfite de soude, comme devant être plus ou moins influencé par la lumière solaire.

J. NICKLÈS.

---

gaz produit est un mélange de CO^2 et de CO (*Ann. der Chem, und Pharm.*, t. CXXII, p. 115).

Rappelons à cette occasion :

Que la sensibilité photogénique de l'oxalate d'urane a été constatée par Ebelmen (mort en 1852) [*Recueil des travaux scientifiques* de M. Ebelmen t. I, p. 11];

Que l'emploi de l'acide oxalique, comme moyen photométrique, a été proposé par M. Millon en 1844; il se sert pour cela d'un mélange d'acide oxalique et d'acide iodique qui se met, dit-il, en rapport avec les moindres variations des rayons lumineux (*Annuaire de chim.*, 1845, p. 231);

Que la réduction de l'oxalate ferrique en oxalate ferreux et en acide carbonique a été observée il y a une quarantaine d'années par Doebereiner, qui reconnut en même temps, la propriété de l'acide oxalique *insolé* de réduire les chlorures d'or et de platine (*Schweigger's Journ.*, t. LXII, p. 90);

Et enfin, bien que les traités n'en aient jamais parlé, et que le fait soit tombé dans l'oubli, que cette action des rayons solaires a été reconnue longtemps avant qu'il ne fût question de photogénie, par M. Planche, dans une thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, le 4 janvier 1815. — *V.* aussi ce journal, t. I, p. 62, sous le titre : *Action de la lumière sur un mélange d'oxalate d'ammoniaque et d'oxymuriate de mercure.*

J. N.

(1) Dont l'altérabilité à la lumière du soleil, a été précédemment reconnue et étudiée par MM. Vogel et Kirmeyer. (*Ce journ.*, t. XLIII, p. 248).

J. N.

Études sur les changements de volume consécutifs à la saturation des dissolutions alcalines par les acides;

Par M. Jules REGNAULD.

Dans plusieurs communications antérieures, l'auteur a décrit quelques phénomènes consécutifs au mélange des dissolutions salines et à leur diffusion dans l'eau (1).

Les premières observations ont porté sur les variations des indices de réfraction, mais des expériences complémentaires ont permis de rattacher celles-ci à des changements permanents du volume moyen des liquides mélangés. L'auteur a cité des exemples nombreux de dissolutions salines qui, mélangées deux à deux, et ne donnant lieu à la formation d'aucun sel insoluble, présentent des dilatations lorsque la nature des composés fait supposer un double échange entre les bases et les acides, et une contraction quand on peut admettre la permanence de chacun des groupes salins mis en présence. Frappé de la diminution constante de volume que subissent les dissolutions d'un sel unique mélangées avec l'eau (2), l'auteur a été conduit à penser que les dilatations et les contractions observées dans les expériences précédentes dépendent surtout de la condensation plus ou moins grande qu'éprouve l'eau associée aux substances salines. Mais l'analyse de ces faits est tellement compliquée que, pour arriver à prouver expérimentalement leur origine, il a paru nécessaire d'étudier préalablement des phénomènes plus simples et qui s'en éloignent moins en réalité qu'en apparence, ce sont ceux qui accompagnent la combinaison des bases solubles avec les acides au sein de l'eau.

La présente note contient seulement les résultats généraux de ces premières recherches, l'auteur se proposant de donner les détails des expériences dans une publication plus étendue. Les

(1) *Journal de pharm. et de chimie*, 3ᵉ série, t. XLIII, p. 187.—t. XLIV, p. 187.

(2) *Bulletin de la Société philomathique*, t. I, p. 58, 1864.

bases sur lesquelles on a opéré sont : la *potasse*, la *soude*, la *baryte* et l'*ammoniaque;* les acides avec lesquels ces bases ont été combinées sont les suivants : acides *sulfurique*, *nitrique*, *phosphorique*, *chlorhydrique*, *acétique* et *tartrique*.

Ces divers composés ont été étendus ou dissous dans une quantité d'eau telle qu'un volume de chaque dissolution alcaline saturât exactement un volume identique de chaque acide convenablement dilué. En un mot, à la même température, deux volumes égaux des dissolutions contenaient des poids équivalents d'alcalis et d'acides. Les densités à + 15° de chacune des séries de liquides ayant été déterminées et les corrections faites, on a obtenu les nombres exprimant la densité des solutions alcalines et celle des solutions acides équivalentes. D'où l'on a déduit, dans l'hypothèse qu'il n'y a ni contraction, ni dilatation, les densités moyennes à + 15° du mélange à volume égal de la dissolution alcaline et de la solution acide correspondante. Un volume de la solution alcaline et un volume égal de l'acide ont été ensuite mélangés, avec les précautions nécessaires pour éviter toute perte de poids par suite du dégagement de chaleur résultant de la combinaison de l'alcali avec l'acide. Le mélange étant refroidi à 15°, sa densité réelle a été déterminée à cette même température. On a dû tenir compte de la solubilité des sels formés, et comme toute cristallisation de ceux-ci aurait annulé les résultats, on a fait varier les proportions des éléments dissous, dans des expériences successives portant sur la même base, mais les couples de liquides ont constamment satisfait à la condition essentielle de se saturer à volumes égaux.

La première colonne du tableau (I) contient les densités d des solutions alcalines et celles d' des solutions acides équivalentes. Dans la seconde colonne sont les valeurs de $\delta = \frac{d + d'}{2}$ densités moyennes hypothétiques; dans la troisième on a inscrit les densités réelles d'' des solutions mélangées à volumes égaux, c'est-à-dire après la formation du sel neutre correspondant à chaque groupe.

Tableau (I).

Solutions équivalentes. Alcalis. — Acides.	Densités à + 15°.	Densités moyen. à + 15°. $\delta = \frac{d+d'}{2}$	Densités réelles du mélange + 15°.
Potasse.	$d = 1{,}0638$	$\delta = 1{,}0526$	$d'' = 1{,}0440$
Acide sulfurique. . . .	$d' = 1{,}0415$		
Potasse.	$d = 1{,}3023$	$\delta = 1{,}2100$	$d'' = 1{,}1702$
Acide chlorhydrique. .	$d' = 1{,}1178$		
Potasse.	$d = 1{,}1525$	$\delta = 1{,}0905$	$d'' = 1{,}0769$
Acide acétique.	$d' = 1{,}0286$		
Potasse.	$d = 1{,}1527$	$\delta = 1{,}1204$	$d'' = 1{,}1090$
Acide tartrique.	$d' = 1{,}0881$		
Soude.	$d = 1{,}0765$	$\delta = 1{,}0682$	$d'' = 1{,}0570$
Acide sulfurique. . . .	$d' = 1{,}0599$		
Soude.	$d = 1{,}1751$	$\delta = 1{,}1788$	$d'' = 1{,}1361$
Acide nitrique.	$d' = 1{,}1825$		
Soude.	$d = 1{,}0771$	$\delta = 1{,}0894$	$d'' = 1{,}0826$
Acide phosphorique. .	$d' = 1{,}1017$		
Soude.	$d = 1{,}2471$	$\delta = 1{,}1833$	$d'' = 1{,}1306$
Acide chlorhydrique. .	$d' = 1{,}1195$		
Soude.	$d = 1{,}1756$	$\delta = 1{,}1195$	$d'' = 1{,}1151$
Acide tartrique.	$d' = 1{,}0635$		
Baryte.	$d = 1{,}0260$	$\delta = 1{,}0187$	$d'' = 1{,}0150$
Acide nitrique.	$d' = 1{,}0114$		
Baryte.	$d' = 1{,}0247$	$\delta = 1{,}0153$	$d'' = 1{,}0113$
Acide chlorhydrique. .	$d' = 1{,}0059$		
Baryte.	$d = 1{,}0256$	$\delta = 1{,}0156$	$d'' = 1{,}0145$
Acide acétique.	$d' = 1{,}0057$		

La comparaison des nombres inscrits dans le tableau (I) montre que, quels que soient la nature des acides que l'on combine à la potasse, à la soude et à la baryte, et l'état de dilution des dissolutions, les densités réelles des mélanges sont constamment inférieures aux densités hypothétiques calculées pour une même température. La troisième colonne du tableau (II) indique la valeur $\delta - d''$ de ces différences. La quatrième colonne du même tableau renferme les nombres qui expriment la dilatation subie par l'unité de volume de chacun des mélanges. $V = \frac{1}{\delta}$ étant le volume hypothétique de 1 gramme de l'un des mélanges, et $V' = \frac{1}{d''}$ son volume réel, on a pour la dilatation : $\frac{V' - V}{V} = \frac{\delta}{d''} - 1$.

Tableau (II).

Solutions mixtes (1 équiv. alcali + 1 équiv. acide.)	Densités calcul. $\delta + 15°$.	Densités réelles. $d'' + 15°$	Différences. $\delta - d''$.	Dilatations. $\frac{\delta}{d''} - 1$.
Potasse. + Acide sulfurique.	1,0526	1,0440	0,0086	0,0082
Id. + Acide chlorhydrique. . . .	1,2100	1,1702	0,0398	0,0340
Id. + Acide acétique.	1,0905	1,0769	0,0136	0,0126
Id. + Acide tartrique.	1,1204	1,1090	0,0114	0,0102
Soude. + Acide sulfurique.	1,0682	1,0570	0,0112	0,0105
Id. + Acide nitrique.	1,1788	1,1361	0,0427	0,0375
Id. + Acide phosphorique. . . .	1,0894	1,0826	0,0068	0,0062
Id. + Acide chlorhydrique. . . .	1,1833	1,1306	0,0527	0,0466
Id. + Acide tartrique.	1,1195	1,1151	0,0044	0,0039
Baryte + Acide nitrique.	1,0187	1,0150	0,0037	0,0036
Id. + Acide chlorhydrique. . . .	1,0153	1,0113	0,0040	0,0039
Id. + Acide acétique.	1,0156	1,0145	0,0011	0,0010

Ainsi, lors de la combinaison des alcalis hydratés et dissous avec les acides, il se manifeste une augmentation permanente du volume moyen. Ce phénomène paraît singulier quand on réfléchit à l'énergie des affinités satisfaites et au dégagement de chaleur qui en est la conséquence; mais avant de chercher quelle en est la cause, il importe de montrer que les choses se passent d'un façon toute différente pendant la saturation des solutions aqueuses d'ammoniaque. Le tableau (III), dans lequel on a conservé les mêmes notations que précédemment, résume les expériences relatives à la combinaison de l'ammoniaque avec les acides.

Tableau (III).

Solutions équivalentes Ammoniaque. — Acides.	Densités à + 15°.	Densités moyen. à + 15°. $\delta = \frac{d+d'}{2}$	Densités réelles du mélange à + 15°.
Ammoniaque. . . . . . Acide sulfurique. . . .	$d = 0{,}9558$ $d' = 1{,}1929$	$\delta = 1{,}0743$	$d'' = 1{,}1117$
Ammoniaque. . . . . . Acide chlorhydrique. .	$d = 0{,}9558$ $d' = 1{,}0556$	$\delta = 1{,}0057$	$d'' = 1{,}0248$
Ammoniaque. . . . . . Acide nitrique.	$d = 0{,}9558$ $d' = 1{,}2476$	$\delta = 1{,}1017$	$d'' = 1{,}1261$
Ammoniaque. . . . . . Acide tartrique.	$d = 0{,}9558$ $d' = 1{,}1920$	$\delta = 1{,}0739$	$d'' = 1{,}1218$
Ammoniaque. . . . . . Acide acétique.	$d = 0{,}9558$ $d' = 1{,}0507$	$\delta = 1{,}0032$	$d'' = 1{,}0500$

La combinaison de l'ammoniaque avec les acides s'accomplit

donc au sein de l'eau en donnant lieu à une contraction. Les différences $d'' - \delta$ entre les densités réelles et les densités calculées sont notées à la troisième colonne du tableau (IV), et les contractions : $\frac{V - V'}{V} = 1 - \frac{\delta}{d''}$, à la quatrième.

Tableau (IV).

Solutions mixtes Ammoniaque 1 éq. + Acide 1 éq.)	Densités calculées. à + 15° δ.	Densités réelles. à + 15° d''.	Différences. $d'' - \delta$.	Contractions. $+ 1 - \frac{\delta}{d''}$.
Ammoniaque. + Acide sulfurique. .	1,0743	1,1117	0,0374	0,0337
— + Acide chlorhydr. .	1,0057	1,0248	0,0191	0,0187
— + Acide nitrique. . .	1,1017	1,1261	0,0244	0,0217
— + Acide tartrique. .	1,0739	1,1218	0,0479	0,0427
— + Acide acétique. . .	1,0032	1,0500	0,0468	0,0446

On voit que, tandis que les dissolutions aqueuses des hydrates alcalins augmentent de volume lorsqu'on les sature par divers acides plus ou moins dilués, la solution aqueuse d'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, subit une diminution de volume.

On peut essayer d'expliquer la dilatation dans le cas des hydrates alcalins, en s'appuyant sur les considérations suivantes. Les hydrates de potasse, de soude et de baryte sont assimilés depuis longtemps à de véritables sels, et la production de ces sels donne lieu à un dégagement de chaleur et à une contraction. L'auteur a constaté que, dans ces hydrates, l'affinité de l'oxyde MO pour l'eau n'est pas épuisée et qu'elle se manifeste, lors de leur mélange avec ce liquide, non-seulement par une élévation de température, mais encore par une contraction; ce qui, du reste, s'observe également pour les acides. Il est donc permis d'attribuer l'augmentation de volume qui suit la combinaison des alcalis et des acides dilués : 1° à la double décomposition en vertu de laquelle l'eau cesse de jouer le rôle d'acide dans l'hydrate alcalin et celui de base dans l'acide; 2° à ce que l'affinité du sel formé pour l'eau est inférieure à celle de chacun des groupes primitifs qui ont concouru à sa production.

Ces deux causes offrent entre elles une étroite connexion et se rattachent peut-être au même phénomène originel. Il est permis, toutefois, de les envisager isolément, car la première seule suffit pour déterminer le sens de la variation de volume, si la con-

densation subie par les éléments du sel au moment de leur combinaison est moindre que la dilatation consécutive à la mise en liberté de ceux de l'eau par le fait du double échange.

Quant à l'ammoniaque Az H^3, malgré sa grande solubilité dans l'eau, elle ne paraît pas contracter de combinaison stable avec les éléments de cette dernière. Sans rien décider sur l'existence d'un hydrate d'oxyde d'ammonium, on peut dire que la solution d'ammoniaque mise en présence des acides se comporte comme si les éléments du gaz Az H^3 simplement dissous dans l'eau quittaient cette dernière pour se fixer sur les éléments de l'acide, en vertu d'une affinité puissante. La contraction constatée dans la formation des sels ammoniacaux ne serait pas compensée comme dans le cas des hydrates d'oxydes par le dégagement d'eau dû à la double décomposition.

En résumé, les expériences précédentes établissent que les solutions aqueuses des hydrates alcalins et la solution d'ammoniaque donnent lieu, en se combinant aux acides dilués, à deux phénomènes inverses : une dilatation pour les premières, une contraction pour la seconde. Depuis que cette note est rédigée, l'auteur a pu constater que l'oxyde de thallium (TlO) hydraté et dissous se comporte de la même façon que les hydrates d'oxydes alcalins.

Oxyde de thallium (TlO) solution saturée à + 15°. . .	$d = 1,0332$
Acide nitrique (solution équivalente).	$d' = 1,0076$
Densité calculée.	$\delta = 1,0204$
Densité réelle.	$d'' = 1,0177$
Dilatation.	$\frac{\delta}{d''} - 1 = 0,0026$

De plus, grâce à l'obligeance de M. Friedel, il a expérimenté sur une solution aqueuse d'éthylamine. Voici les résultats qu'elle a fournis :

Éthylamine (AzC^4H^7) (solution concentrée).	$d = 0,9583$
Acide chlorhydrique (solution équivalente).	$d' = 1,0656$
Densité calculée.	$\delta = 1,0119$
Densité réelle.	$d'' = 1,0154$
Contraction.	$1 - \frac{\delta}{d''} = 0,0035$

La première ammoniaque composée $\left(\text{Az}\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right)$ découverte

par M. Wurtz donne donc lieu, lors de la saturation de sa dissolution aqueuse par un acide, au même phénomène que l'ammoniaque type ($Az H^3$), c'est-à-dire à une contraction. L'auteur se propose d'examiner à un point de vue identique l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium de M. Hoffman. Il est permis de supposer que les propriétés physiques de sa solution ajouteront une analogie de plus à celles qui existent déjà, sous le rapport chimique, entre ce composé remarquable et les hydrates alcalins.

Recherches sur le phosphore noir,

Par M. Blondlot.

Le phosphore est, de tous les corps simples, un de ceux qui présentent les modifications allotropiques les plus remarquables. Pour ne parler que du phosphore cristallisable, il peut être blanc, jaune ou noir. J'ai cherché dans quelles circonstances se produisent ces trois variétés, mais particulièrement la dernière, dont l'existence est considérée aujourd'hui comme problématique par un certain nombre de chimistes.

On sait que le phosphore noir a été découvert par Thénard, en refroidissant subitement, après l'avoir fondu, du phosphore qui avait été purifié par un plus ou moins grand nombre de distillations successives. Toutefois, faute de renseignements précis sur la manière d'opérer, on ne l'a obtenu depuis, pour ainsi dire, qu'accidentellement, de sorte que peu de personnes ont été à même de le voir. Après des tentatives multipliées, je suis enfin parvenu à retrouver le secret de sa préparation et à confirmer, du moins en partie, les assertions de l'illustre chimiste qui l'a obtenu le premier.

Il résulte des expériences que j'ai entreprises que la couleur du phosphore tient réellement à deux causes, savoir : le degré de pureté auquel on l'a amené par la distillation, et, d'autre part, à la manière dont s'est effectué le refroidissement après qu'il est passé à l'état liquide. Nous allons examiner la question successivement sous chacun de ces rapports.

Je commencerai par donner quelques détails pratiques sur la

manière de distiller le phosphore, opération plus délicate que dangereuse, quand elle est exécutée avec prudence. Dans le cours de mes recherches, j'ai accompli sans accidents plus de cinquante de ces distillations, en opérant, chaque fois, sur environ 20 grammes de matière. Je distille au bain de sable, dans un courant d'hydrogène, et je reçois le produit dans de l'eau à 70 degrés. Je me sers, à cet effet, d'une petite cornue tubulée plongée à moitié dans le sable, lequel est lui-même renfermé dans une boîte en tôle cylindrique et à fond plat, la même que j'ai décrite et figurée dans mon mémoire sur la purification de l'acide sulfurique (1). Cette disposition offre ici le double avantage de fournir à la cornue une sorte de carapace qui la protége contre les chocs et les coups d'air froid, et de mettre en même temps l'opérateur à l'abri des projections en cas de rupture. La tubulure de la cornue donne passage à un tube recourbé qui, à l'aide d'une virole en caoutchouc, se raccorde avec un appareil à hydrogène; tandis que son col s'adapte, au moyen d'un bouchon, dans celui d'un ballon à moitié plein d'eau distillée. Celui-ci repose au fond d'une grande capsule remplie d'eau et posée sur un réchaud. Du ballon part un tube recourbé qui aboutit dans une cuvette de manière à permettre de recueillir dans des éprouvettes les gaz qui se dégagent.

Quand tout l'air de l'appareil est expulsé, ce que l'on reconnaît à ce que l'hydrogène brûle lentement et sans détonation, je place des charbons incandescents d'abord sous la capsule et ensuite entre les parois du bain de sable et celles du fourneau, sur la grille duquel il repose directement. Au bout d'un quart d'heure environ, le phosphore commence à distiller sous forme de gouttelettes perlées qui se réunissent au fond de l'eau. On est averti que l'opération est terminée quand le dégagement de l'hydrogène dans la cuvette se ralentit tout à coup, ce qui tient au vide produit par la condensation des dernières vapeurs phosphorées. Il faut alors activer le dégagement du gaz pour éviter la rentrée de l'air.

Quand, après refroidissement complet, l'appareil est démonté, on trouve généralement au fond de la cornue une quan-

(1) Voir le *Journal de pharm.*, t. XLVI, p. 252.

tité plus ou moins grande de phosphore rouge ou amorphe; ce qui peut paraître assez étrange, puisque, au dire des auteurs, ce phosphore repasse à l'état de phosphore ordinaire vers 260 degrés, et que la distillation de celui-ci a exigé 290 degrés, lesquels ont dû même être dépassés après sa disparition. Quoi qu'il en soit, la formation, puis l'élimination de ce phosphore amorphe paraît jouer le principal rôle dans la modification du phosphore dont nous nous occupons. En effet, nous verrons plus loin que, pour obtenir du phosphore noir, il faut d'abord obtenir du phosphore blanc, demi-transparent. Or, ce dernier que, l'on considère généralement, à tort ou à raison, comme le phosphore normal, est assez rare dans le commerce, et encore celui que l'on y trouve accidentellement est-il loin de présenter la blancheur requise. En réalité, le phosphore de nos laboratoires est jaune et plus ou moins opaque. On admet que pour le blanchir il suffit de le distiller. D'après ce que j'ai constaté, cela n'est vrai qu'à une condition: c'est que la teinte jaune qui lui est habituelle ait fait place à la teinte rouge par suite de la formation d'une quantité plus ou moins grande de phosphore amorphe. Si alors on le soumet à la distillation, celui-ci reste fixe, et il passe un phosphore manifestement plus blanc qu'auparavant. Trois ou quatre opérations semblables suffisent ordinairement pour amener le résultat désiré; tandis que, dans le cas contraire, on n'y arrive qu'après un nombre de distillations d'autant plus grand que, dans l'intervalle des opérations, le phosphore a été mieux préservé de la lumière, qui a, comme l'on sait, la propriété de le faire passer au rouge. C'est ce qui explique pourquoi Thénard réussissait quelquefois à purifier son phosphore en deux ou trois opérations, quand, d'autres fois, il lui en fallait huit ou dix. D'après cette remarque, lorsque j'ai distillé du phosphore, je le fonds dans des tubes de verre qui, en le préservant du contact de l'eau, l'empêchent de se couvrir d'une couche opaque d'hydrate, et je le laisse exposé à la lumière avant de le soumettre à une nouvelle distillation. Si je veux le conserver blanc et transparent, je m'abstiens de le distiller de nouveau quand il ne présente plus qu'une légère teinte ambrée, et après l'avoir refondu dans des tubes, je le laisse se refroidir lentement à l'abri de la lumière.

Les faits qui précèdent démontrent comment le phosphore passe du jaune au blanc. Il s'agit maintenant de déterminer comment de blanc, il devient noir. Or, cette seconde métamorphose, beaucoup plus étrange que la première, est exclusivement l'effet du mode de refroidissement.

Nous savons que Thénard faisait passer son phosphore au noir en le refroidissant le plus rapidement possible, après l'avoir fondu. A cet effet, il l'introduisait dans de petits tubes en verre mince préalablement remplis d'eau; puis, après l'avoir chauffé vers 60 degrés environ, il plongeait les tubes dans de l'eau très-froide. Ainsi traité, le phosphore devenait subitement noir en se solidifiant. Venait-on à le chauffer de nouveau, il redevenait incolore en reprenant l'état liquide, pour repasser au noir par le même refroidissement subit, et ce indéfiniment. Si, au contraire, après avoir fondu le phosphore, on retirait le petit tube du bain-marie, de manière à le laisser refroidir lentement dans l'air, le phosphore restait incolore. Le même résultat avait encore lieu si, après avoir fondu le phosphore dans un gros tube, on l'immergeait subitement dans de l'eau froide; parce que, évidemment, les couches les plus intérieures du cylindre n'avaient pu alors éprouver un changement de température assez brusque.

Tous ces faits avaient paru inexplicables à l'illustre chimiste qui en a fait la découverte. La plupart des auteurs qui, depuis, les ont relatés dans leurs écrits, ont cru pouvoir admettre que la couleur noire est ici le résultat d'une espèce de trempage. Or, je vais démontrer qu'il n'en est rien, et que si, à la vérité, on peut quelquefois faire passer au noir plus ou moins foncé le phosphore fondu, par un refroidissement subit, ce même résultat s'obtient bien plus complétement et bien plus sûrement encore en le soumettant, au contraire, à un refroidissement très-lent.

Ayant distillé du phosphore un certain nombre de fois, avec la précaution indiquée ci-dessus, j'avais fini par obtenir dans le récipient un produit qui ne conservait plus qu'une très-légère teinte jaunâtre, que, chose remarquable, il perdait complétement à mesure que l'eau se refroidissait; de sorte qu'après sa solidification, il formait au fond du ballon une sorte de culot

du plus beau blanc. C'était le soir, et lorsque je quittai le laboratoire, l'eau du bain-marie avait repris la température ambiante d'environ 15 degrés. Dans la nuit elle dut descendre à 5 ou 6 degrés. Or, le lendemain matin, quelle ne fut pas ma surprise en constatant que la belle couleur blanche de mon phosphore avait fait place à une belle couleur noire. Le fait est constant, et je l'ai reproduit depuis un grand nombre de fois dans les mêmes conditions.

On remarquera que ce qu'il y a de plus étrange dans cette métamorphose, c'est qu'elle s'effectue dans un corps à l'état solide; tandis que, quand le phosphore devient noir par le trempage subit, il est encore liquide; ce qui comporte une certaine mobilité entre ses molécules. Ce qui augmente encore la surprise, c'est que le changement de couleur de ce nouveau caméléon a lieu instantanément. J'ai pu constater le fait de la manière suivante. Du phosphore encore contenu dans le ballon où il avait été reçu pendant la distillation, était descendu à 12 degrés depuis plus d'une heure, tout en conservant sa blancheur, lorsque je m'avisai de plonger le vase dans de l'eau à 5 ou 6 degrés; or, en une seconde, il passa du blanc au noir, malgré la faible différence de température. J'ai répété depuis cette expérience, due au hasard, avec un plein succès.

En définitive, il résulte de ce qui précède, que contrairement à l'opinion généralement admise, c'est surtout à la faveur d'un refroidissement très-lent, que les molécules du phosphore se disposent le mieux à éprouver l'arrangement moléculaire, d'où résulte la couleur noire; aussi est-ce en me basant sur ce principe, que je suis parvenu à obtenir très-facilement cette modification allotropique. Il me suffit pour cela de distiller le phosphore ordinaire, préalablement insolé, un nombre de fois suffisant pour que, abandonné à un refroidissement très-lent dans l'eau du bain-marie, il prenne spontanément cette couleur, à quelques degrés au-dessus de 0.

Une fois devenu noir, le phosphore peut être refondu impunément; liquide, il perd sa couleur, mais il la reprend, après solidification, par un refroidissement très-lent. Du reste, il conserve toutes les propriétés caractéristiques du phosphore ordinaire. Placé dans l'eau, il se recouvre promptement d'une

couche d'hydrate blanc. Exposé à la lumière, il vire au brun-rougeâtre. Si alors on le refroidit lentement après l'avoir fondu, une partie seulement passe au noir-grisâtre; l'autre, restée blanchâtre, est parsemée de points rouges. Après avoir subi ces altérations, le phosphore redevient aussi noir qu'auparavant, si on le soumet à une seule distillation, où il laisse du phosphore rouge.

Telles sont les circonstances dans lesquelles se produisent les trois variétés de phosphore cristallisable. Après cet exposé, on peut se demander quelle est véritablement la couleur du phosphore normal. Serait-ce le jaune, qui est sans contredit le plus commun et qui passe intégralement à la distillation? Serait-ce le blanc, qu'on considère généralement comme le plus pur, mais qui est si peu stable, qu'il devient spontanément noir dès qu'il a acquis toute sa perfection? Serait-ce enfin le noir, qui constitue le dernier terme des métamorphoses dont il s'agit, qui présente plus de stabilité, et peut être ramené très-facilement à son état primitif lorsqu'il a été modifié? Quelque paradoxale que cette dernière supposition puisse paraître, je terminerai en rapportant à son appui un fait que j'ai eu l'occasion d'observer. C'est qu'il arrive quelquefois au vieux phosphore abandonné à la lumière diffuse, d'éprouver une remarquable transmutation par suite de laquelle, tandis qu'il se recouvre à la surface d'une couche plus ou moins épaisse de phosphore, rouge, il passe complétement au noir dans l'intérieur. Je possède un curieux échantillon de cette métamorphose, qui semblerait indiquer que, par la formation lente du phosphore amorphe, la portion restée cristallisable a dû blanchir d'abord, puis devenir noire, comme dans nos opérations, à cela près que le phosphore rouge, au lieu d'être éliminé par des distillations successives, l'a été ici spontanément, en vertu de la tendance qu'éprouve le phosphore normal à s'épurer en devenant noir, par un groupement moléculaire qui n'est pas sans analogie avec la cristallisation.

Note sur la falsification du séné par les feuilles de la Globulaire-turbith;

Par M. Fr. Lacroix, pharmacien de 1re classe à Mâcon.

On a plusieurs fois, dans un but de fraude, introduit dans le séné des substances plus ou moins purgatives, telles, entre autres, que les feuilles de baguenaudier (*colutea arborescens* L.), de la famille des papillonacées. En Égypte même, on mêle quelquefois au séné les feuilles de *tephrosia appollinea*, de la même famille; mais une coutume bien plus préjudiciable et constante se pratique encore en Égypte, c'est celle d'ajouter au séné dit *de la palte* un cinquième environ de feuilles d'arguel (*cynanchum arguel*), de la famille des asclépiadées; feuilles dont les propriétés drastiques se traduisent par des coliques et autres accidents suites de l'irritation communiquée aux intestins. Les pharmaciens doivent donc priver exactement le séné de la palte des feuilles d'arguel qu'il peut contenir.

On a aussi mélangé quelquefois avec le séné des feuilles de redoul (*coriaria myrtifolia*), dont l'usage a toujours été suivi de graves accidents. On trouve exposés dans les ouvrages spéciaux, les moyens de constater cette fraude que je n'ai pas été à même d'observer.

Mais ayant eu besoin, dans un but de recherche, de me procurer des feuilles de baguenaudier, j'en ai demandé à un droguiste d'une ville voisine qui m'envoya un produit inconnu. Je m'adressai à plusieurs autres; toujours la même substance me fut envoyée.

Les feuilles de baguenaudier, bien différentes par leur forme de celles du *cassia acutifolia*, ne pourraient être confondues qu'avec les feuilles du *cassia obovata*; mais elles sont plutôt elliptiques qu'obovées, n'étant pas rétrécies à la base; elles sont aussi plus minces et ne sont pas pourvues, au fond de l'échancrure terminale, de la petite pointe présentée par le séné obové; enfin, les feuilles de baguenaudier possèdent une saveur amère très-désagréable.

Quant aux feuilles que j'ai reçues comme étant celles du baguenaudier, j'ai pensé d'abord qu'elles pouvaient appartenir au garou ou *daphne gnidium*, qui porte dans le midi de la France le nom de *coquenaudier*, et qu'une confusion de nom avait pu causer celle des feuilles. Mais les feuilles de garou sont *lancéo-lées-aiguës*, *très-étroites* et presque *linéaires;* tandis que celles reçues sont *spatulées*, c'est-à-dire qu'elles sont atténuées en pointe par le bas, très-élargies au delà de la moitié de leur longueur, arrondies à l'extrémité, mais toujours terminées par une petite pointe courte et piquante. D'un autre côté, elles sont brunâtres, épaisses, fermes, dures au toucher, tandis que les folioles du baguenaudier sont vertes, très-minces, et douces au toucher.

Trouvant enfin parmi les feuilles inconnues quelques capitules globuleux entourés de bractées, il m'a été facile de connaître que j'avais sous les yeux la *Globulaire turbith* (*Globularia alypum* L.), de la petite famille des globulariées.

« On a attribué anciennement à cette plante des propriétés dangereuses, ce qui lui avait fait donner le nom de *frutex terribilis*; mais il a été reconnu, surtout par Loiseleur-Deslongchamps, que ses feuilles formaient un purgatif plus doux que le séné, moins désagréable, et qu'elles pouvaient lui être substituées à double dose. Elles ont cependant une saveur âcre, très-amère; mais elles sont privées d'odeur nauséeuse, et forment avec l'eau un infusé transparent, légèrement verdâtre (GUIBOURT, *Histoire naturelle des drogues simples*, t. II, p. 421). »

J'explique la substitution des feuilles de globulaire à celles de baguenaudier, pour la falsification du séné, par la raison déjà indiquée plus haut que par leur forme, les feuilles de baguenaudier ne peuvent être confondues avec celles du séné palte, qui est la sorte la plus estimée; tandis que, comparativement, la feuille de globulaire se rapproche davantage du séné palte. Je n'en conclus pas moins que ni les unes ni les autres ne doivent être mélangées au séné, ou ne doivent lui être substituées.

Sur la culture de l'opium dans la Haute-Égypte.[1]

Lettre adressée à M. le Président de la Société de pharmacie de Paris.

MONSIEUR LE PRÉSIDENT,

Venu à Paris en mission de la part du gouvernement égyptien pour faire choix d'une importante collection d'instruments scientifiques destinés aux écoles militaires d'Égypte, j'ai eu l'honneur, comme membre de la Société impériale d'acclimatation de France, de rendre compte à cette Société des résultats obtenus de diverses cultures pendant une période de deux années au jardin d'acclimatation du Caire dont la direction m'a été confiée. Parmi les résultats que j'ai signalés figure une note relative à l'amélioration de l'opium égyptien et qui est de nature à intéresser plus particulièrement la Société de pharmacie.

La question de la production de l'opium en Égypte touche à la fois aux intérêts de la science, du commerce et de l'humanité.

Tout le monde sait que ce produit récolté dans la Haute-Égypte, qui sous le nom d'*opium thébaïque*, avait autrefois une certaine célébrité, est loin de jouir aujourd'hui de la même faveur commerciale que les opiums de Smyrne ou de Constantinople et que ceux de France où l'industrie de la production de l'opium est aujourd'hui acquise grâce aux persévérants efforts de M. le professeur Aubergier.

L'état d'infériorité de l'opium d'Égypte tient, non point à la variété du pavot qui le produit, mais bien à des causes dont les producteurs ne se rendent pas assez compte. Ainsi, en premier lieu, des arrosements qui se renouvellent trop fréquemment, rendent les sucs de la plante trop aqueux et par conséquent leurs principes médicamenteux trop délayés. Ensuite les incisions pratiquées aux capsules à une époque trop peu avancée de la maturité, ainsi qu'on le fait dans le but d'obtenir un produit plus abondant, constituent encore une cause qui rend l'élaboration des sucs incomplète. L'opium obtenu dans ces conditions ne

contient pas plus de 3 à 4 pour 100 de morphine, et encore faut-il qu'il soit vierge de toute adultération, ce qui n'est point le cas le plus fréquent.

Chargé comme pharmacien-inspecteur auprès du gouvernement, et comme professeur de chimie à l'École de Médecine, de titrer les différents opiums avant leur admission dans les magasins de la pharmacie centrale des hôpitaux, j'ai pu me convaincre par de nombreux essais que la plupart des opiums apportés de la Haute-Égypte ne contenaient presque pas de morphine ou en contenaient de si faibles proportions qu'il était impossible de les accepter pour l'usage médical. Dans cet état de pénurie, il nous a fallu bien des fois faire venir de France de l'opium à titre déterminé en morphine, afin que les médicaments opiacés, journellement employés, pussent répondre à la juste attente des malades et des médecins. Dans cet état de choses ma qualité de directeur du jardin d'acclimatation m'imposait l'obligation d'étudier à fond la question de la production de l'opium en déterminant les conditions les plus favorables à l'obtention d'un produit occupant le premier rang dans la matière médicale quand il contient la somme normale des principes actifs qui constituent sa valeur thérapeutique.

Pour atteindre le but important de la production d'un opium type, j'ai fait semer pendant le mois de décembre de l'année 1862 de la graine de pavot à fleurs blanches de la Haute-Égypte dans un carré spécial, préalablement bien préparé à l'aide d'engrais de ferme et d'arrosements suffisants.

Les pavots ont promptement levé et ont parcouru toutes les phases de la végétation dans les meilleures conditions. Au commencement d'avril 1863, les capsules étant presque arrivées à maturité, nous les avons incisées, et en avons recueilli un suc laiteux, un peu rosé et consistant qui s'est bientôt concrété en prenant une couleur d'un brun foncé. C'était là notre première récolte d'opium dont il était intéressant de connaître la teneur en morphine, ce à quoi je suis parvenu en employant le procédé Guillermond modifié qui est prompt, facile à exécuter et qui satisfait bien à toutes les conditions d'un dosage exact. J'ai ainsi trouvé dans cet opium 10 pour 100 de morphine présentant bien les caractères qui lui sont propres : petites aiguilles pris-

matiques à quatre pans, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool, rougissant par l'acide azotique et bleuissant par le sesquichlorure de fer.

Voilà donc un opium pouvant thérapeutiquement et commercialement entrer en concurrence avec les meilleurs opiums connus, et acquérir par conséquent une valeur bien supérieure à celle des opiums récoltés jusqu'à présent dans la Haute-Égypte.

Le premier résultat a été assez encourageant pour que S. A. le vice-roi m'ait donné l'ordre de reprendre l'année suivante mes essais de culture sur une plus grande échelle. Ce sont encore les résultats obtenus la seconde année que je me fais un devoir de soumettre au jugement éclairé de la Société.

Des graines provenant de notre première récolte ont été semées de la même manière que l'année précédente. A l'époque de la floraison j'ai remarqué quelques pieds de pavot dont les fleurs étaient violettes, indice sans doute de quelque modification que la plante avait subie dans sa constitution, et qu'il était intéressant de traiter à part afin de m'assurer s'il n'y aurait pas quelque différence entre l'opium fourni par cette variété et celui provenant du pavot à fleurs blanches.

C'est ce que j'ai fait en recueillant isolément les deux sortes d'opium dans les premiers moments de la maturité des capsules.

Les caractères physiques et chimiques des deux produits étaient identiquement les mêmes, et étaient ceux que présentent toujours les bons opiums officinaux. Je me suis empressé de titrer comparativement les deux sortes, et le résultat de mon travail a été le suivant : l'opium du pavot à fleurs blanches m'a donné 10,40 pour 100 de morphine pure, et celui du pavot à fleurs violettes m'a donné 12,20 pour 100 de morphine également dans un grand état de pureté constaté par les caractères déjà signalés.

La richesse de l'opium obtenu la première année me donnait l'espérance de pouvoir réhabiliter l'opium égyptien en lui rendant son ancienne célébrité. Aujourd'hui, en présence des résultats obtenus l'an dernier et qui sont supérieurs aux précédents, cette espérance est devenue une certitude, car ce rendement de

12,20 pour 100 en morphine provenant d'un opium fourni par une variété de pavot indigène, est un fait qui a une grande importance au point de vue de la production de l'opium qui acquiert ainsi de prime abord une valeur équivalente sinon supérieure à celle des opiums de l'Asie Mineure.

De tout ce qui précède il résulte que l'obtention en Égypte d'un opium au titre indiqué, réalise la solution d'un problème important, car il touche à des intérêts de premier ordre.

J'ose espérer que la Société de pharmacie de Paris qui compte dans ses rangs tant d'hommes éminents dévoués à l'humanité et au progrès, voudra bien accueillir avec bienveillance cette communication qui pourra l'édifier sur la nature et l'importance des questions à résoudre dans un établissement comme celui que j'ai la mission d'organiser et de diriger.

J'aurai l'honneur de lui adresser plus tard d'autres communications se rattachant à l'introduction des plantes médicinales les plus importantes et aux divers produits qu'elles fournissent à la thérapeutique.

Si la Société de pharmacie voulait bien me porter comme candidat au titre de membre correspondant, je m'en estimerais très-honoré et lui en serais fort reconnaissant.

Veuillez agréer, monsieur le Président, l'expression de ma respectueuse considération.

GASTINEL,
Pharmacien inspecteur, professeur de physique et de chimie à l'École de Médecine et à l'École d'état-major, directeur du jardin d'acclimatation au Caire (Égypte).

Sur un nouveau sparadrap à la gomme et à la glycérine;

Par M. le Dr FORT, médecin-consultant aux eaux de Cauterets.

Je propose ici l'usage d'une toile agglutinative, ayant tous les avantages du sparadrap et du taffetas d'Angleterre, et dépourvue de tous les inconvénients qui se rattachent à ces deux moyens de contention.

Je reconnais les qualités du sparadrap de diachylon gommé,

et celles du taffetas anglais; mais on est forcé d'avouer que le premier exhale une odeur résineuse assez désagréable pour certaines personnes, et que, lorsqu'il reste en place pendant plusieurs jours, les bords de la toile se salissent, irritent la peau, et peuvent provoquer le développement d'érysipèles. Un autre inconvénient dépend de la substance emplastique même qui compose le sparadrap; pendant l'hiver il devient cassant et d'une application difficile, à moins qu'on n'ait du feu sous la main, ce dont on peut manquer dans les cas d'accidents, par exemple.

Le taffetas anglais est formé d'une substance soluble dans l'eau, mais qui exige un certain temps pour être ramollie (l'ichthyocolle). Si elle n'est pas suffisamment ramollie, elle n'adhère point à la peau, et il n'est pas possible de faire prendre un fragment de taffetas anglais simplement humecté de salive. Si la substance gélatineuse qui recouvre ce taffetas est fortement ramollie, elle est très-adhérente, mais en se desséchant le taffetas se racornit et plisse la peau des malades.

Au mois d'avril 1863, j'ai pratiqué avec succès une opération de cataracte à Cauterets (Hautes-Pyrénées). Je connaissais les inconvénients que je viens de signaler, et qui suivent l'emploi du taffetas anglais, sans compter la douleur, et peut-être la phlegmasie oculaire que peut développer cette rétraction de la toile gélatineuse.

J'imaginai alors un taffetas de ma composition et je fus très heureux dans les résultats. Je fis préparer ce taffetas à la pharmacie de M. Duserne, à Bagnères-de-Bigorre.

Gomme arabique mondée.	5 gram.
Eau distillée.	8 —
Glycérine.	Q. S.

On fait dissoudre la gomme dans l'eau, et l'on ajoute à cette solution gommeuse très-épaisse une quantité suffisante de glycérine pour lui donner une consistance de sirop. On promène cette solution avec un pinceau sur l'une des faces d'une toile fine et bien lisse qu'il est bon de gommer un peu avant l'opération, afin d'empêcher la solution de traverser la toile. L'opération doit être faite rapidement, et le nombre de couches à mettre

sur la toile varie avec l'épaisseur que l'on veut donner à ce taffetas, et avec l'usage que l'on en veut faire.

Pour s'en servir, il suffit de couper des petites bandelettes de cette toile gommée, de les humecter avec un peu d'eau, et de les appliquer immédiatement.

Ce nouveau taffetas que je propose aux praticiens, a l'avantage d'être inodore, très-souple, et non cassant en hiver comme en été. (Il doit ces deux dernières propriétés à la glycérine qui entre dans sa composition.) Il suffit du contact de l'eau pour qu'il adhère immédiatement à la peau, à cause de la solubilité du mélange qui le recouvre, et cette grande solubilité même, ne permettant qu'aux couches les plus superficielles de se ramollir, est une condition qui l'empêche de se rétracter à la manière du taffetas anglais.

Enfin, il présente sur le taffetas anglais un avantage commercial considérable, c'est que le prix de revient est très-peu élevé.

Je crois que les praticiens qui voudront user de ce moyen n'auront qu'à se louer du résultat qu'ils en obtiendront.

Depuis longtemps déjà on prépare dans quelques pharmacies un sparadrap analogue à celui dont M. le docteur Fort donne la formule. Ce sparadrap, qui est désigné sous le nom de sparadrap gélatineux, peut certainement dans un grand nombre de cas, rendre de très-utiles services. Les proportions qui nous ont le mieux réussi, sont les suivantes :

Gomme arabique.	5 gram.
Eau distillée.	5 —
Glycérine	2 —

On fait dissoudre la gomme dans l'eau distillée, on ajoute la glycérine, on mêle et on étend avec un pinceau sur de la toile.

T G.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches sur les radicaux organiques.

Par M. Aug. Cahours.

Le numéro de décembre des *Annales de Chimie et de Physique* renferme un résumé des recherches entreprises par M. le baron von OEfele, dans le laboratoire de M. Kolbe, relativement à l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique.

Dans ce travail, M. von OEfele signale la formation d'un composé fort curieux qui naît de l'accouplement des deux substances mises en présence, un équivalent de chacune d'elles se soudant pour engendrer une molécule unique,

$$S^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right. + \begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix} = S^2 \left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)^3 \\ I \end{matrix} \right.$$

dont la composition se rapporte au type S^2X^4, qui présente, relativement aux combinaisons du soufre, sinon le maximum de saturation, du moins le maximum de stabilité.

Fait-on agir l'oxyde d'argent sur le corps précédent, ce dernier échange son iode contre une quantité d'oxygène équivalente pour fournir le composé $S^2 (C^4H^5)^3 O$, dont les propriétés alcalines excessivement énergiques sont entièrement comparables à celles de la potasse et de la soude. Le terme $S^2 (C^4H^5)^3$, qui n'est pas saturé, tend à fixer une molécule d'un corps simple, oxygène, chlore, brome, etc., pour rentrer dans le groupement S^2X^4, jouant de la sorte le rôle d'un véritable radical.

Remplace-t-on l'oxyde d'argent par l'un quelconque de ses sels, on voit naître de véritables composés salins dont on peut exprimer la composition par la formule générale $S^2 (C^4H^5)^3 O.A$, A représentant un acide quelconque

Les résultats consignés dans le travail de M. von OEfele ac-

quièrent un grand intérêt par la généralisation qu'on peut leur donner.

On sait en effet par les recherches importantes de M. Wöhler que le tellurure d'éthyle, Te^2E^2, correspondant à l'éther sulfhydrique, peut être considéré comme un véritable radical susceptible de s'unir à deux molécules d'un corps simple pour donner naissance à des composés appartenant au groupement Te^2X^4, auquel correspond l'acide tellureux.

Le composé $Te^2E^2O^2$, qui résulte de la fixation de 2 équivalents d'oxygène par le tellurure d'éthyle, et qu'on peut rapporter à ce groupement, jouirait, d'après cet éminent chimiste, de propriétés basiques et formerait des sels en s'associant 2 équivalents d'acide.

Or, des faits observés par M. Wöhler d'une part, et par M. von Œfele d'une autre, on pouvait conclure que S^2Me^2, S^2E^2, S^2Pr^2, etc., seraient susceptibles de s'unir, soit à 2 équivalents de chlore, brome, oxygène, etc., pour former des composés rentrant dans le groupement S^2X^4, soit aux groupements équivalents BrH, IH, Me Br, Me I, EBr, EI, etc., pour engendrer des produits semblables, et que pareillement Te^2Me^2, Te^2E^2, etc., etc., devraient s'unir à MeBr, MeI, EBr, EI, etc., pour former des composés appartenant au groupement Te^2X^4. C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé.

Partant de cette idée, j'avais été conduit à admettre que par l'accouplement du mercaptan avec l'iodure d'éthyle, ou du sulfure d'éthyle avec l'acide iodhydrique, on devrait donner naissance au composé

$$S^2\left\{\begin{matrix}E^2\\H\\I\end{matrix}\right.$$

qu'on pourrait considérer comme l'iodure d'un nouveau radical

$$S^2\left\{\begin{matrix}E^2\\H\end{matrix}\right.$$

Malheureusement les choses ne se passent pas de la sorte : dans le premier cas il y a séparation d'acide iodhydrique, et dans le second production du mercaptan avec formation de la triéthylsulfine qui prend naissance, ainsi que nous avons vu plus haut, dans l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique.

Le bromure d'éthyle se comporte avec le sulfure d'éthyle de la même manière que l'iodure, seulement l'action est plus lente; on obtient un bromure cristallisable en belles aiguilles, mais très-déliquescent.

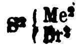
Le chlorure d'éthyle chauffé pendant soixante heures au bain-marie dans des tubes scellés, avec du sulfure d'éthyle, n'a donné que des traces de chlorure de triéthylsulfine.

Enfin les iodures de méthyle et d'amyle étant chauffés en vases clos au bain-marie avec le sulfure d'éthyle fournissent des composés analogues à l'iodure de triéthylsulfine, dans lequel 1 *équivalent d'éthyle serait remplacé par 1 équivalent* de méthyle ou d'amyle. L'intervention des autres iodures de la série des alcools déterminerait sans nul doute la formation de composés semblables.

En se basant sur les analogies si profondément étroites que présentent les termes correspondants de la grande famille des alcools, on pouvait conclure que le sulfure de méthyle se comporterait de la même manière que le sulfure d'éthyle, et qu'en raison de sa plus grande simplicité de composition il fournirait des résultats encore plus nets : l'expérience a pleinement réalisé ces prévisions.

Introduit-on dans un tube de verre 15 à 20 centimètres cubes de sulfure de méthyle et un volume environ moitié moindre d'eau distillée, puis fait-on arriver dans ce liquide, par un tube effilé, du brome goutte à goutte, la couleur de ce dernier disparaît par l'agitation, en même temps qu'on observe une réaction assez vive. Si l'on arrête l'addition du brome alors que la décoloration cesse de se produire, on obtient une masse cristalline d'un jaune rougeâtre que quelques gouttes de sulfure de méthyle décolorent complétement. Ce produit est très-soluble dans l'eau, déliquescent, et fournit une dissolution incolore qui, placée sous le récipient de la machine pneumatique à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, laisse déposer de beaux octaèdres jaune d'ambre, transparents et doués de beaucoup d'éclat.

L'analyse assigne à ce produit la formule



L'oxyde d'argent hydraté le décompose en fournissant l'oxyde correspondant

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me^2\\O^2\end{matrix}\right.$$

qui est entièrement neutre aux réactifs colorés.

L'iodure de méthyle agit énergiquement sur le sulfure de méthyle. La réaction s'accomplit à froid dans l'espace de quelques heures, et l'on obtient une masse blanche cristallisée qui se dissout moyennement dans l'eau froide, en assez forte proportion dans l'eau bouillante, et qui se sépare par une évaporation lente de sa dissolution, sous la forme de prismes d'une grande beauté.

Sa composition est exprimée par la formule

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me^3\\I\end{matrix}\right.$$

L'oxyde d'argent récemment précipité décompose sa dissolution avec séparation d'iodure d'argent et formation de l'oxyde correspondant

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me^3\\O\end{matrix}\right.$$

qui jouit de propriétés alcalines excessivement énergiques. La liqueur saturée par l'acide chlorhydrique fournit par l'évaporation des prismes incolores, déliquescents, dont la solution est abondamment précipitée par le bichlorure de platine. Repris par l'eau bouillante, ce précipité se redissout et laisse déposer par un refroidissement lent de beaux prismes orangés dont la composition est exprimée par la formule

$$S^2\left\{\begin{matrix}Me\\Me\,Cl,\ Pt\,Cl^2\\Me\end{matrix}\right.$$

Le chlorure d'or et le bichlorure de mercure donnent naissance à des produits analogues qui cristallisent très-nettement.

Ce même iodure, traité par un sel d'argent quelconque, fournit un composé correspondant, cristallisant toujours sous des formes très-nettes, mais presque toujours déliquescent.

Fait-on agir l'iodure d'éthyle sur le sulfure de méthyle, des phénomènes semblables aux précédents se produisent, et l'on obtient le composé

$$S^2 \left\{ \begin{array}{l} Me^2 \\ Et \\ I \end{array} \right.$$

lequel, à l'aide de réactions analogues à celles que nous venons de décrire, donne un oxyde, un chlorure, un chloroplatinate et des sels bien définis.

Met-on maintenant en présence, de l'iodure de méthyle et du tellurure de méthyle, il se manifeste une action bien plus violente qu'avec le sulfure, et bientôt les deux liquides se prennent en une masse cristallisée très-peu soluble dans l'eau, mais se dissolvant assez bien dans l'alcool. L'action de l'oxyde d'argent sur ce composé donne, indépendamment de l'iodure de ce métal, un produit fortement alcalin. Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, laisse déposer un beau produit cristallisé de couleur orangée parfaitement isomorphe avec celui que fournit le sulfure de méthyle, et dont la composition est exprimée par la formule

$$Te^2 \left\{ \begin{array}{l} Me \\ Me \\ Me \end{array} \right. Cl, Pt Cl^2$$

L'éther tellurhydrique ordinaire, traité par l'iodure d'éthyle fournit des résultats semblables. Il en est de même des séléniures de méthyle et d'éthyle à l'egard des iodures de méthyle et d'éthyle.

On voit donc, en résumé, que la loi relative à la saturation que je me suis efforcé d'établir dans mon grand travail sur les radicaux organométalliques, reçoit encore ici la plus complète confirmation. Les sulfures, séléniures et tellurures dérivés des divers alcools dans lesquels le soufre et ses analogues ne sont pas saturés, pouvant fixer soit R^2, soit RR', pour se transformer en des composés de la forme S^2X^4, Se^2X^4, Te^2X^4, deviennent dès lors susceptibles, lorsqu'on les place dans des conditions où la fixation de ces éléments peut s'effectuer, de fonctionner à la manière de véritables radicaux.

La liqueur des Hollandais bromée, le propylène bromé, le bromoforme et plusieurs autres substances analogues agissent en vases clos au bain-marie sur le sulfure de méthyle avec formation de composés cristallisés solubles dans l'eau. Ces derniers,

étant traités par de l'oxyde d'argent récemment précipité, se transforment en des produits doués d'une alcalinité considérable qui donnent avec l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine des composés très-nettement cristallisés.

Leur étude m'occupe en ce moment : dès qu'elle sera terminée, j'aurai l'honneur d'en communiquer les résultats à l'Académie.

Remplacement de l'alcool et de l'esprit de bois pour la dissolution des produits tinctoriaux provenant de l'aniline et de ses congénères;

Par M. Gaultier de Claubry.

A l'exception de la fuchsine et du violet de Perkin, les substances tinctoriales provenant de l'aniline ou de ses congénères, la naphtaline, le pétrole, les composés phéniques, etc., sont insolubles dans l'eau et ne peuvent être utilisés en teinture qu'en dissolution dans l'alcool.

Beaucoup de tentatives qui sont restées infructueuses ont été faites dans le but de remplacer ce véhicule par des substances d'un prix moins élevé. C'est de la solution du problème suivant que nous nous sommes occupé, et les résultats obtenus sont aujourd'hui sanctionnés par l'expérience : trouver des substances qui puissent rendre ces couleurs solubles dans l'eau sans modifier leurs caractères, en permettant d'opérer la teinture et l'impression des tissus dans les conditions habituelles des ateliers, fournissant des couleurs bien unies et toutes les teintes, d'un emploi facile, n'exerçant aucune action nuisible sur la santé des ouvriers, et réduisant dans une grande proportion le prix de revient des produits manufacturés (1).

Les violets, pris comme exemple, sont composés d'éléments rouges et bleus : les premiers plus solubles dans les divers véhicules, les seconds très-difficiles quelquefois à dissoudre.

La dissolution alcoolique, mêlée en proportion convenable à l'eau, fournit un bain qui, abandonné au repos, laisse spontanément précipiter une très-grande partie de la couleur et ne retient

(1) Ces résultats ont servi de base à un brevet d'invention.

que le rouge; l'ébullition légère à laquelle on est obligé de l'élever pour la teinture, dégageant facilement cet alcool, augmente la précipitation et détermine la production d'un dépôt inégal de la couleur sur les fils et les tissus, ce qui explique à la fois la difficulté d'obtenir des teintes parfaitement unies et le caractère que présentent plus ou moins les objets teints avec ce genre de produits de tacher le linge par le frottement. Les teintures obtenues à l'aide des dissolutions qui font le sujet de ce Mémoire sont au contraire facilement obtenues d'une teinte uniforme, et le liquide colorant qui les imprègne en est expulsé par le lavage et le tordage au sortir du bain.

Un grand nombre de substances donnent à l'eau la propriété de dissoudre les couleurs qui jusqu'ici n'avaient pu l'être par l'alcool; nous signalerons parmi elles les gommes et les mucilages, le savon et en particulier celui d'amandes, la glucose, la dextrine, les gelées de diverses fécules et des différents lichens et fucus, en particulier du *Fucus crispus*, la glycérine, la gélatine et les gelées animales; mais celles qui offrent les résultats les plus avantageux et les plus pratiques sont les décoctions de l'écorce désignée dans le commerce sous le nom de *panama* (*Quillaïa saponaria*), et de racine de saponaire d'Égypte (*Gypsophila strutium*). La *Saponaria officinalis* peut également être employée, mais elle agit moins énergiquement. Toutes ces substances ont pour caractère commun d'épaissir l'eau ou de la faire mousser. La dissolution des produits colorants est facilement obtenue en versant sur leur poudre les dissolutions bouillantes, agitant, décantant, et, s'il reste une partie indissoute, recommençant l'opération. Ces liqueurs peuvent être évaporées en extraits, mais une longue ébullition, surtout si l'eau renferme du sulfate et du carbonate de chaux, peut modifier les couleurs. Mais il est préférable de se servir de l'extrait de saponaire d'Égypte, par exemple, avec lequel on triture la couleur en poudre fine; l'eau ajoutée ensuite successivement dissout, avec des soins convenables, la totalité du produit; mais dans ce cas comme dans le précédent, les premières liqueurs entraînent les rouges plus solubles, les bleus se dissolvant plus difficilement, de sorte qu'il est indispensable de mêler exactement toutes les liqueurs.

Les mêmes modes d'agir et les mêmes précautions sont néces-

saires quand on opère sur des couleurs bleues formées également de divers produits inégalement solubles. La teinture s'opère dans ces dissolutions sans aucune précaution particulière, et l'on obtient avec la plus grande facilité des teintes parfaitement unies. Dans le cas où l'on voudrait conserver l'usage de l'alcool, on pourrait diminuer dans une très-grande proportion la quantité nécessaire pour l'opération, soit en délayant d'abord le produit colorant dans une très-petite quantité de ce véhicule et achevant la dissolution avec l'extrait de saponaire, soit en se servant d'abord de celui-ci et achevant la dissolution avec un peu d'alcool, soit en manœuvrant d'abord les fils ou tissus dans un bain de saponaire et teignant dans le bain alcoolique auquel on ajouterait de l'extrait de cette racine, et dans ce cas il ne serait nécessaire d'employer pour le traitement des produits colorants que la quantité d'alcool strictement nécessaire pour les dissoudre, tandis que dans le procédé actuellement suivi, et pour les causes indiquées plus haut, il est indispensable d'en employer un très-grand excès.

Le prix élevé de l'alcool a conduit beaucoup d'industriels à remplacer ce véhicule par l'esprit de bois désigné dans le commerce sous le nom de *méthylène*, mais dans un assez grand nombre d'ateliers on a été obligé de renoncer à son emploi, les ouvriers se refusant à travailler par suite des inconvénients qui en résultent pour leur santé. Lorsque ceux-ci restent durant des journées entières exposés aux émanations des cuves de teinture, ils finissent par éprouver par l'action de l'alcool des sensations qui, d'abord agréables, finissent par leur occasionner beaucoup de fatigue. Le travail avec les dissolutions méthyliques déterminant des accidents, nos procédés qui dispensent de recourir à ce véhicule méritent de fixer l'attention. L'impression des étoffes exige des conditions particulières dans les dissolvants nécessaires pour les opérations et les produits colorants qui doivent se mélanger intimement avec les divers épaississants, sans modifier l'état de ceux-ci. Les dissolutions obtenues à l'aide des substances signalées dans ce Mémoire sont facilement employées avec la gomme, la dextrine et l'albumine seules ou mélangées, et fournissent des produits faciles à mettre en œuvre dans ce genre d'industrie.

Les modes décrits dans ce Mémoire conduisent aux résultats suivants :

1° Remplacement complet dans la plupart des cas, partiel dans des cas donnés, de l'alcool et de l'esprit de bois pour la dissolution des produits tinctoriaux insolubles dans l'eau, provenant de l'aniline et de ses congénères, par des substances dont rien ne faisait prévoir l'action;

2° Application de ces propriétés à la teinture et à l'impression des tissus;

3° Économie considérable dans l'emploi de ces modes de dissolution;

4° Obtention facile de teintures bien unies et qui ne tachent pas le linge par frottement;

5° Suppression généralement complète et tout au moins partielle des inconvénients que produisent pour les ouvriers les vapeurs alcooliques ou méthyliques.

Recherches sur la nature végétale de la levûre.

Par M. Hoffmann, de Giessen.

Dans un travail publié en février 1860 dans la *Botanische Zeitung* et traduit dans les *Annales des Sciences naturelles*, même année, j'ai montré que le *moût*, après une ébullition suffisamment prolongée, n'entre pas en fermentation et ne développe pas la moindre trace d'organismes inférieurs quelconques, même en contact avec l'air atmosphérique ordinaire, à la condition que la poussière de l'air n'y trouve pas d'accès. J'y ai décrit un appareil très-simple (*loc. cit.*, p. 51) qui permet d'exécuter cette expérience avec un succès parfait. J'ai montré ensuite, dans le même travail, que la *lie de vin* tire son origine de certaines petites moissisures qui se trouvent attachées à la surface extérieure des fruits.

Maintenant je vais montrer quelle est l'origine et la véritable nature botanique de la *levûre de bière* et de celle *des boulangers*, ce qui, d'après les travaux publiés jusqu'à ce jour, ne me paraît pas être un problème résolu. Certainement il était assez probable que ces organisations élémentaires devaient tirer leur origine de

certaines moisissures ordinaires, mais on n'en avait pas donné jusqu'à présent une preuve assez concluante. On verra par ce qui suit que la *levûre de bière* fait naître, lorsqu'elle est cultivée à l'abri de germes étrangers, le *Penicillium glaucum*, pendant que la *levûre de boulanger*, produite par les fabricants d'eau-de-vie et conservée dans un état presque sec, donne naissance soit à la même plante, soit au *Mucor racemosus* conjointement avec le premier, ou plutôt ce dernier seul, ce qui est le cas le plus ordinaire; qu'ensuite, en semant un certain nombre des spores de ces plantes dans une solution sucrée, par exemple de l'eau de miel, on n'obtient pas seulement une grande quantité d'acide carbonique pur, jusqu'à décomposition complète du sucre, mais encore de la levûre, qui, si on la cultive, donne les mêmes productions dont elle est dérivée. Voici les appareils qui m'ont servi à établir ces faits.

I. *Appareil de culture pour la levûre.* — Une large éprouvette est à moitié remplie d'eau bouillante; on y plonge soit un morceau de pomme de terre crue, pris de la partie intérieure du tubercule, soit de la croûte de pain; on ferme légèrement avec un bouchon, et on continue à faire bouillir pendant un quart d'heure; puis on fait écouler l'eau, en lâchant un peu le bouchon de l'éprouvette, qui ensuite est placée dans une position horizontale; enfin, après refroidissement suffisant, on dépose au moyen d'une aiguille quelques traces de levûre sur la pomme de terre et on referme très-légèrement l'orifice. Au bout d'une huitaine de jours on verra les moisissures ci-dessus nommées en pleine fructification, et cela exactement dans l'endroit où l'on aura déposé les graines.

II. *Appareil de fermentation.* — Une éprouvette est remplie d'eau de miel, qu'on maintient pendant quelque temps en ébullition. L'orifice supérieur est fermé par un bouchon percé, qui est traversé par un petit tube étroit long de 3 pouces. Après refroidissement suffisant, on enlève pour un moment le bouchon, on transporte dans le liquide une portion de spores pures des champignons nommés plus haut, puis on ferme solidement, ayant soin qu'une petite quantité d'air soit retenue entre la surface du liquide et le bouchon. Après cela il faut renverser cet appareil; on le plonge dans une autre éprouvette un peu plus

grande, au fond de laquelle on a mis quelques gouttes d'eau pure (sans cette précaution il s'établirait, par suite du changement de volume du gaz dans l'intérieur, causé par les variations de température, une aspiration d'air extérieur qui pourrait introduire de petites portions de poussière, et qui du reste viendrait altérer la composition du produit gazeux de la fermentation). Enfin on expose cet appareil à une température de 15 à 30 degrés centigrades, et dans le cours d'une quinzaine de jours on verra la fermentation s'établir, peu intense il est vrai, mais parfaitement normale. Pour avoir un terme de comparaison, il sera bon d'arranger plusieurs appareils de même nature, auxquels on aura ajouté soit de la levûre ordinaire, de la poussière de chambre (qui fait fermenter parfaitement bien), soit enfin rien du tout.

Sur les phosphates de thallium.

Par M. Lamy.

Dans un mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en décembre 1862 (1), j'avais dit que le thallium formait avec l'acide phosphorique un phosphate soluble, et que cette propriété s'ajoutait, pour les fortifier, à toutes les raisons qui m'avaient conduit à placer le nouveau métal plus près du potassium que du plomb. M. Crookes, qui a répété une partie de mes expériences (2), a contesté l'exactitude de ce fait en prétendant que le phosphate de thallium était très-peu soluble, trois fois moins environ, à 100 degrés, que le protochlorure, et a tiré de son observation une conséquence directement opposée à la mienne.

Bien que je fusse certain d'avoir obtenu un phosphate de thallium très-soluble, j'ai cru néanmoins devoir reprendre l'étude de ce composé en variant les conditions de sa préparation, et les recherches auxquelles je me suis livré ont non-seulement confirmé mes premières indications, mais m'ont conduit à des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, 3e série.
(2) *On thallium* (*Journal of the Chemical Society*, vol. II, 2e série, 1864).

résultats nouveaux, que j'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie dans le mémoire.

Le thallium peut former avec l'acide phosphorique, non pas un, mais plusieurs phosphates, la plupart très-solubles, et pour le moins aussi variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés correspondants des métaux alcalins.

J'ai en effet obtenu :

Un phosphate neutre. . . .	Ph O^5, 2 Tl O, HO + HO
Un phosphate acide.	Ph O^5, Tl O, 2 HO
Un phosphate basique. . . .	Ph O^5, 3 Tl O
Un pyrophosphate neutre. .	Ph O^5, 2 Tl O
Un pyrophosphate acide. .	Ph, O^5, Tl O, HO
Enfin un métaphosphate. .	Ph O^5, Tl O.

Voici les caractères essentiels de ces sels et leur mode de préparation.

Tous sont blancs, presque tous solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils se distinguent des phosphates des métaux alcalins, d'abord parce qu'ils sont précipités en blanc par l'acide chlorhydrique, et aussi, chose remarquable, par l'acide azotique, pourvu que leurs solutions ne soient ni chaudes ni trop étendues. En outre, les phosphates et les pyrophosphates de thallium donnent un précipité blanc de phosphate tribasique par les alcalis, tandis qu'ils ne précipitent pas par les carbonates alcalins, ni même par les alcalis en présence de ces carbonates.

Le phosphate de thallium neutre s'obtient en saturant, à la température de l'ébullition, de l'acide phosphorique ordinaire par le carbonate de thallium. Il est tellement soluble dans l'eau, que sa dissolution peut être amenée à l'état de consistance sirupeuse avant de cristalliser. Sa réaction est alcaline. Sous l'influence de la chaleur, il perd toute son eau et se transforme en une masse vitreuse, transparente, de *pyrophosphate neutre* de thallium.

Le même phosphate peut se produire sans eau de cristallisation ; mais alors il offre cette particularité curieuse, comme le protoxyde déshydraté, d'avoir perdu en grande partie sa solubilité.

En ajoutant au sel précédent de l'acide phosphorique, jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, on obtient le *phosphate acide de thallium*, très-soluble, et cristallisant en belles lames

d'un éclat nacré. Ce sel peut perdre, sous l'influence de la chaleur, 1 ou 2 des équivalents d'eau qu'il renferme, et produire, soit du pyrophosphate acide, soit du métaphosphate de thallium.

Le *phosphate basique* se prépare simplement en versant un alcali, de l'ammoniaque par exemple, dans l'un des deux phosphates précédents. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, ne fond qu'à une température voisine du rouge et donne, par le refroidissement, une masse cristalline blanche, dont la densité est représentée par 6,8 à 10 degrés.

L'existence de ce sel insoluble montre que le thallium, au milieu des nombreuses propriétés qui le rapprochent des métaux alcalins, conserve toujours quelque caractère commun avec les métaux lourds.

Le *pyrophosphate neutre de thallium*, préparé comme nous l'avons dit plus haut, est soluble et cristallise sous la forme de magnifiques prismes obliques transparents.

Le *pyrophosphate acide* résulte de l'action convenablement ménagée de la chaleur sur le phosphate acide. Il est plus soluble que le précédent.

Enfin, si l'on calcine le phosphate acide de thallium, ou le phosphate ammoniacothallique provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'un des phosphates précédents, on obtient le *métaphosphate de thallium*, très-peu soluble dans le premier cas, très-soluble dans le second.

Pour compléter l'analogie du thallium avec les métaux alcalins, sous le rapport des composés oxygénés qu'il forme avec les corps de la famille du phosphore, je puis ajouter qu'il existe des arséniates de thallium solubles, offrant les caractères des phosphates correspondants.

Je termine mon mémoire par des considérations relatives à la classification du thallium, que je demande à l'Académie la permission de résumer ici.

Dès l'origine de mes recherches, j'ai cru pouvoir assigner au nouvel élément une place à côté des métaux alcalins, et M. Dumas, dans son rapport sur mes travaux, a prêté à cette classification l'appui de sa haute autorité. En Angleterre, quelques savants, M. Crookes en première ligne, ont préféré au contraire

rapprocher le thallium des métaux lourds, comme le plomb (1). Les principaux faits cités par ce chimiste en faveur de son opinion, sont : l'insolubilité de quelques composés, tels que le peroxyde, le protochlorure, l'iodure, le sulfure, le phosphate de thallium; la facilité avec laquelle le protoxyde se déshydrate et perd en grande partie sa solubilité; le haut poids atomique du métal; la prompte réduction de ses sels par le zinc, et en général la plupart de ses propriétés physiques.

Cette opinion me paraît, aujourd'hui moins que jamais, pouvoir être sérieusement soutenue.

Et d'abord, s'il est vrai que le bromure, l'iodure et le protochlorure de thallium soient presque insolubles, par contre ce métal forme des chlorures supérieurs solubles, un fluorure simple et un fluorure double avec le silicium également solubles. La prétendue insolubilité du phosphate, que M. Crookes a invoquée pour les besoins de sa cause, lui est tout à fait contraire, parce que rien n'est plus caractéristique que l'analogie des nombreux phosphates solubles de thallium avec les composés correspondants des métaux alcalins.

Quant aux propriétés physiques, elles ont une importance secondaire dans la classification. D'ailleurs, il en est qui sont autant en faveur de l'alcalinité du thallium que de sa ressemblance avec le plomb.

Mais ce qui est bien autrement important pour classer un corps, c'est l'ensemble de ses propriétés chimiques les plus essentielles, les plus nombreuses, et l'isomorphisme. À ce point de vue, l'insolubilité de quelques composés et les propriétés physiques invoquées plus haut ne sauraient être mises en balance avec les arguments suivants.

L'hydrate de protoxyde de thallium est très-soluble dans l'eau, fortement alcalin et caustique, comme la potasse; son carbonate est également soluble et alcalin à la façon du carbonate de potasse; il existe, ainsi que je l'ai établi dans ce mémoire, des phosphates et des arséniates de thallium non moins variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés analogues des métaux alcalins; le sulfate de thallium est soluble et possède la

(1) On thallium (*Journal of the Chemical Society*, 2ᵉ série, vol. II; 1864).

plupart des caractères du sulfate de potasse; de plus il est isomorphe avec lui; une analogie de propriétés et un isomorphisme plus absolus rapprochent les aluns de thallium et les aluns de potassium, l'isomorphisme se poursuit dans les sulfates doubles de la série magnésienne, dans les paratartrates et les bitartrates. Le thallium forme, comme les métaux alcalins, des sels doubles, dont le nombre s'accroît chaque jour à mesure que l'on étudie davantage ce curieux métal. Il n'engendre ni sous-nitrate ni sous-acétate, mais son acétate distillé avec de l'acide arsénieux produit du cacodyle, comme l'acétate de potasse. Enfin le thallium jouit, avec les métaux alcalins, à l'exclusion de tous les autres métaux, de la propriété caractéristique de former les composés que j'ai appelés alcools thalliques.

Je laisse de côté d'autres propriétés d'une importance moindre, telles que la rapide altération à l'air du nouvel élément, son association dans certaines eaux minérales avec les métaux alcalins, ses relations d'atomicité avec ceux-ci, l'insolubilité du chlorure double qu'il forme avec le platine, l'analogie observée entre ses sels organiques et les sels correspondants de potasse, etc., et, appuyé sur les considérations qui précèdent, je ne puis que persister à maintenir le thallium au rang que je lui ai assigné primitivement dans la classification.

Mode de réduction dans les liqueurs neutres.

Par M. LORIN.

Ce mode de réduction est une application de la propriété suivante :

Un sel ammoniacal, à base simple ou composée, donne en général, en présence du zinc et de l'eau, un dégagement d'hydrogène qui se produit souvent à la température ordinaire, mieux vers 40 degrés et au-dessus.

La propriété a été vérifiée sur un cinquantaine de sels d'ammoniaque ordinaire, de nature et de composition variables, et sur un nombre plus petit de sels de méthylamine, d'éthylamine, d'aniline et de naphtylamine. L'analogie des sels de ces bases

avec les sels ammoniacaux porte à conclure à la généralité de la proposition.

La quantité d'hydrogène produite paraît être fonction de l'équivalent de l'acide du sel. Par exemple, 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque, 63 grammes, a fourni au moins 1 équivalent d'hydrogène, plus de 12 litres.

Parmi les métaux usuels, le fer est le seul qui se rapproche du zinc par son action, quoique moins intense, sur les sels ammoniacaux.

Le concours du zinc et du fer, de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, constitue les conditions les meilleures pour accélérer la production d'hydrogène. La rapidité du dégagement est presque comparable à celle qui a lieu avec l'acide sulfurique dilué : on peut alors obtenir 1 litre de gaz en quelques minutes; et, pour peu que l'on élève la température, la réaction devient tumultueuse.

Ce nouveau caractère des sels ammoniacaux n'est pas absolu. Une exception, qui s'étend probablement aux sels analogues, se présente avec le nitrate d'ammoniaque : en solution aqueuse, assez étendue, ce sel donne du protoxyde d'azote, à une température voisine de 50 degrés.

Recherches sur la cause de la cristallisation des solutions salines sursaturées.

Par M. Viollette.

Les nombreuses expériences faites par l'auteur sur ce sujet important l'ont conduit aux conclusion suivantes :

I. La sursaturation des solutions de sulfate de soude cesse à 8 degrés au-dessous de zéro.

II. Au-dessus de cette température, dans le vide, il n'existe qu'un seul corps qui fasse cesser immédiatement la sursaturation du sulfate de soude, c'est le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau.

III. Les corps qui, par leur exposition à l'air pendant un certain temps, acquièrent la propriété de faire cesser la sursaturation du sulfate de soude, perdent cette faculté par le contact de l'eau

ou par une exposition suffisamment prolongée dans le vide sec, entre 33°,5 et 34 degrés.

IV. Le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau étant soluble dans l'eau et se transformant en sel anhydre vers 34 degrés, il me semble difficile de ne pas conclure de tout ce qui précède que la cause de la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate de soude n'est autre chose que le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau.

Je continue ces études, notamment en ce qui concerne les autres solutions salines sursaturées.

Le sulfate de magnésie m'a offert des résultats intéressants qui offrent de l'analogie avec ceux que présente le sulfate de soude, mais avec des différences telles, que je suis conduit à conclure que c'est du sulfate de magnésie hydraté qui fait cesser la sursaturation des solutions de ce sel.

Si les conclusions qui précèdent sont exactes, la science possédera bientôt une nouvelle méthode analytique d'une sensibilité extrême, plus grande même que celle de l'analyse spectrale, pour reconnaître des espèces minérales telles que le sulfate de soude ou le sulfate de magnésie, dans l'air, et très-probablement d'autres encore, par l'emploi, comme réactif, des solutions sursaturées de sulfate de soude, de sulfate de magnésie, etc.

Sur la cristallisation des dissolutions salines sursaturées et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air.

Par M. Gernez.

La cristallisation des dissolutions salines sursaturées est un des phénomènes qui ont le plus exercé la sagacité des chimistes : les circonstances capricieuses dans lesquelles elle se produit, les causes variables qui semblent la déterminer ou qui l'empêchent et les hypothèses proposées pour l'expliquer, tout a contribué à en augmenter l'importance.

Gay-Lussac a démontré qu'une dissolution de sulfate de soude peut rester à la température ordinaire sans cristalliser, même quand elle contient plusieurs fois le poids du sel qu'elle dissout à cette même température, mais qu'elle se prend en masse lors-

qu'on y projette un cristal de sulfate de soude ou certaines substances préalablement exposées à l'air, ou encore lorsqu'on laisse arriver brusquement l'air au contact du liquide. Un grand nombre de chimistes (Lœwel, Selmi, Goskinski, etc.) ont varié et étendu les expériences de Gay-Lussac; ils ont fait intervenir dans l'explication du phénomène tantôt la vapeur d'eau, tantôt l'air atmosphérique, ou bien une matière inconnue, ou encore un état particulier des vases de verre, ou enfin une force catalytique. Je crois avoir démontré que la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude est déterminée par le contact d'une parcelle de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau effleuri ou non. Cette conséquence me paraît résulter d'un ensemble d'expériences dont je ne puis indiquer ici que les plus importantes.

§ I. *La cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude est déterminée par la chute d'un corps solide.*

On savait que les solutions sursaturées exposées à l'air des laboratoires finissent toujours par se prendre en masse; j'ai varié les expériences et précisé les conditions nécessaires pour que la cristallisation ait lieu. Elle se produit toujours dans les matras ou des ballons, si les poussières de l'air peuvent en tombant verticalement rencontrer la surface du liquide. J'ai reconnu que dans un même lieu la cristallisation est d'autant plus rapide, que la surface directement en contact avec l'air est plus grande ou que l'accès de l'air est plus facile; elle est très-lente si l'orifice est étroit: dans ce dernier cas on observe qu'elle part toujours d'un point d'où elle s'étend dans toutes les directions sous forme d'aiguille radiées, et s'il s'agit par exemple d'un ballon à long col dressé, ce point est rigoureusement dans la projection horizontale de l'orifice.

Mais si l'on incline le col du ballon ou du matras qui contient le liquide encore chaud, ou si on laisse dans la position ordinaire une cornue qui en est remplie, il n'y a pas de cristallisation; il paraît donc nécessaire que les corpuscules de l'air puissent rencontrer la surface du liquide dans leur chute verticale pour qu'il y ait cristallisation.

Du reste, plusieurs expériences dues surtout à Lœwel auraient conduit à attribuer la cristallisation à la présence dans l'air d'un corps solide, si l'on n'en avait été détourné par

d'autres expériences qui semblaient contradictoires. Ainsi l'air qui a traversé du coton ou de l'amiante ne détermine plus la cristallisation. J'ai reconnu que toutes les causes qui arrêtent le mouvement des corps solides en suspension dans l'atmosphère produisent le même effet; il m'a suffi de répéter avec des solutions sursaturées les expériences faites par M. Pasteur avec des liquides putrescibles, entre autres l'expérience des ballons à cols sinueux.

Enfin la poussière peu visible déposée sur des corps quelconques, mise en contact avec une solution sursaturée, en détermine constamment la solidification; il en est de même de la poussière en couche épaisse.

§ II. *Le corps solide qui détermine la cristallisation est soluble dans l'eau.*

Dans une deuxième série d'expériences j'ai reconnu : 1° que les corps qui déterminent la cristallisation de la liqueur sursaturée perdent leur propriété lorsqu'ils ont été lavés à l'eau ordinaire et séchés à froid dans des flacons au fond desquels était une couche d'acide sulfurique; de même la poussière séchée lentement après avoir été lavée devient complétement inactive.

2° J'ai fait passer dans une dissolution sursaturée *qui est restée intacte* plus de 1,500 litres d'air lavé à l'eau distillée, et, pour employer le moins d'eau possible, j'ai fait passer l'air dans une série de tubes de verre inclinés dans chacun desquels une goutte d'eau soulevée par la bulle d'air s'élevait le long du tube en diminuant de volume et se reformait à la partie inférieure de manière à servir indéfiniment.

3° On sait qu'une couche d'huile versée sur une solution de sulfate de soude la garantit du contact de l'air et l'empêche de cristalliser; au lieu d'huile je dépose une couche d'eau, et il n'y a plus alors de cristallisation quand on enfonce une baguette dans la solution, à moins qu'on n'opère très-rapidement ou qu'il n'y ait sur la baguette une couche épaisse de matière déposée : dans ce cas, on voit descendre à travers l'eau une parcelle qui se dissout en chemin et qui, si elle n'est pas complétement dissoute, vient déterminer la cristallisation avant que la baguette ait touché la solution sursaturée.

§ III. *Le corps solide qui détermine la cristallisation perd sa propriété sous l'influence de la chaleur.*

J'ai vérifié ce fait qui est constaté depuis longtemps.

§ IV. *L'air qui fait cristalliser contient du sulfate de soude.*

J'ai recueilli les quelques gouttes d'eau qui avaient lavé l'air dans les tubes inclinés de l'expérience citée § II, et qui contenaient les matières solubles de plus de 1,500 litres d'air : elles donnaient par le chlorure de barium un précipité de sulfate de baryte, une goutte du liquide donnait au spectroscope la raie de la soude avec une intensité remarquable.

Les poussières déposées, même hors du laboratoire, traitées par l'eau distillée, ont donné des eaux de lavage présentant les mêmes réactions; elles contiennent des quantités considérables de soude et d'un sulfate soluble.

En résumé, la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude est déterminée par le contact d'un corps solide soluble dans l'eau, altérable sous l'influence de la chaleur, donnant par le chlorure de barium un précipité de sulfate de baryte et contenant de la soude : ce sont là précisément les caractères du sulfate de soude ordinaire. Ce serait donc lui qui déterminerait la cristallisation de ses dissolutions sursaturées.

Mais n'existe-t-il pas d'autre substance jouissant de cette propriété? Pour éclaircir ce côté synthétique de la question, j'ai essayé l'action d'un grand nombre de substances : sur 220, j'en ai trouvé 39 déterminant la cristallisation. Des dernières, 18 étaient insolubles; je les ai lavées à l'eau distillée et abandonnées sur des filtres à l'abri des poussières de l'air; après quelques jours elles étaient sèches, je les ai trouvées sans action sur la solution qu'elles faisaient cristalliser d'abord; en outre, les eaux de lavage donnaient, par le chlorure de barium, un précipité de sulfate de baryte et contenaient de la soude. Les 21 substances solubles ont été purifiées par une nouvelle cristallisation avec ou sans addition de chlorure de baryum. Aucune n'a conservé d'action sur la solution sursaturée. Ces résultats me portent à croire que le sulfate de soude est la seule substance qui agisse sur sa solution sursaturée.

Considérons maintenant l'action de l'air dans l'expérience ordinaire du tube de Gay-Lussac, telle qu'on l'effectue ordinai-

rement dans les cours de chimie. Si la conclusion à laquelle je viens d'arriver est rigoureuse, il faut qu'une parcelle de sulfate de soude pénètre avec l'air dans le tube et détermine la cristallisation. Or il semble difficile d'admettre que dans le volume limité d'air qui rentre dans le tube se trouve toujours une parcelle de sulfate de soude; mais je ferai remarquer que cette expérience ne réussit au plus qu'une fois sur dix quand on prend la précaution de laver l'extrémité effilée du tube et les pinces qui servent à la briser, et de le maintenir à distance pendant l'opération. Si elle réussit le plus ordinairement dans les cours, cela tient à ce que le courant d'air entraîne des parcelles de sulfate de soude qui ont été projetées hors du tube pendant l'ébullition du liquide, qui se sont fixées à sa surface extérieure et y ont cristallisé. Du reste, elle est peu propre à résoudre la question en litige, car elle n'amène au contact de la solution qu'un volume très-limité d'air. Il vaut mieux faire passer très-rapidement (un litre par minute) de l'air dans une solution sursaturée; alors, tandis que dans le laboratoire il n'en faut le plus souvent pas plus de $\frac{1}{4}$ de litre pour déterminer la cristallisation, il a fallu, à la campagne, aller souvent jusqu'à 60 et même 80 litres. Ce résultat, obtenu en évitant toutes les causes qui pouvaient accidentellement amener du sulfate de soude, conduit donc de plus en plus à affirmer l'existence du sulfate de soude dans l'air.

La présence de cette substance dans l'air n'a du reste rien d'extraordinaire, si l'on remarque que l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré produits dans l'atmosphère se transforment facilement en acide sulfurique, et que le sel marin, provenant de l'eau de la mer, doit donner avec cet acide du sulfate de soude.

Le sulfate de soude n'est pas la seule substance qui puisse donner des solutions sursaturées : l'acétate et le carbonate de soude, le sulfate de magnésie, etc., jouissent de la même propriété. Je poursuis en ce moment leur étude, et j'aurai l'honneur d'en faire connaître prochainement à l'Académie les résultats. J'espère pouvoir en déduire un procédé d'analyse applicable aux substances propres à la sursaturation, et permettant de déceler leur présence même lorsqu'elles se présentent en quantité

infiniment petite. J'ajouterai tout de suite que les poussières que j'ai essayées, et qui toutes faisaient cristalliser le sulfate de soude, ont été toutes sans action sur l'acétate; on conçoit que ce dernier sel se trouve en effet rarement dans l'air.

J'ai eu l'honneur d'assister M. Pasteur, au Muséum d'histoire naturelle, dans les expériences de la commission de l'Académie relatives aux générations dites *spontanées* : c'est alors que j'ai eu la pensée de m'occuper des dissolutions sursaturées; leur cristallisation devant être attribuée, comme je crois l'avoir démontré, à l'action de particules de sulfate de soude tenues en suspension dans l'air ou déposées à la surface des corps, on ne sera pas surpris de trouver les plus grandes ressemblances, soit dans le mode d'expérimentation, soit dans les résultats entre mon travail et celui de M. Pasteur relatif aux germes des organismes inférieurs; ses conseils ne m'ont pas fait défaut dans le cours de ces études, mais le peu de ressources qu'offrent les lycées pour des recherches de cette nature ne m'auraient pas permis de mener celles-ci à bonne fin, si M. Thenard n'avait eu l'obligeance de mettre généreusement à ma disposition son laboratoire de Talmay.

Mémoire sur les champignons vénéneux,

Par MM. Sicard et Schoras.

Voici les conclusions par lesquelles les auteurs terminent leur mémoire, et qui en font suffisamment connaître le contenu :

1° Le principe vénéneux qui existe dans plusieurs espèces de champignons doit être regardé comme doué d'un caractère basique, parce qu'il est susceptible de s'unir aux acides pour donner naissance à des sels.

2° Ce sel, obtenu par le procédé que nous décrivons, est extrêmement vénéneux. L'emploi d'une quantité indéfiniment petite, dans nos expériences, était toujours mortelle pour les grenouilles. Une petite quantité suffisait également pour tuer un chien; et ce qui est très-remarquable, c'est que les effets que cette matière exerce sur l'organisme animal sont les mêmes que ceux observés dans ces derniers temps pour la curarine.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation du citrate de fer et de quinine; par M. E. FLEUROT.

M. Fleurot conseille de préparer ce sel double de la manière suivante : On fait d'abord une solution saturée de citrate de peroxyde de fer en neutralisant, jusqu'à refus, à la chaleur du bain, une solution d'acide citrique par l'hydrate de sesquioxyde de fer récemment précipité; on filtre et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit réduite au sixième.

On prend ensuite 150 grammes de cette solution de citrate ferrique, on la chauffe au bain-marie, et l'on y ajoute 4 grammes d'acide citrique préalablement dissous dans 32 grammes d'eau distillée, puis la quantité de quinine que l'ammoniaque a précipitée de 8 grammes de bisulfate; on continue de chauffer et d'ajouter jusqu'à complète dissolution de la quinine; on verse alors goutte à goutte de l'ammoniaque en quantité suffisante (environ 50 grammes) jusqu'à ce qu'on ait obtenu la coloration vert jaunâtre, en ayant soin d'agiter fortement le liquide après l'addition de chaque goutte d'ammoniaque; il faut avoir bien soin de ne pas ajouter un excès de cet alcali, la solution doit être, au-contraire, légèrement acide au papier de tournesol. On évapore alors jusqu'à consistance sirupeuse, on étend le produit sur des plaques de verre pour faire sécher à l'étuve.

Quelquefois la solution aqueuse de ce sel a une apparence laiteuse qui provient d'une quantité insuffisante d'acide citrique. Il faut alors, avant de concentrer le liquide, en prendre une petite quantité sur une lame de verre et examiner sa solubilité et sa transparence; si la solution n'est pas bien limpide, on ajoute, en chauffant au bain-marie, quelques décigrammes d'acide citrique en poudre, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution d'une transparence parfaite. (*Union pharm.*)

Sur la purification de l'acide sulfurique; par M. A. Buchner.

M. Buchner a conseillé, il y a plusieurs années déjà, pour purifier l'acide sulfurique de l'arsenic qu'il peut contenir, de faire passer dans l'acide chaud un courant d'acide chlorhydrique.

MM. Bussy et Buignet, d'une part, et M. Bloxam, de l'autre, n'ont pas réussi à chasser par ce moyen tout l'arsenic que contient l'acide sulfurique.

M. Buchner a recherché la cause de cet insuccès, et l'a trouvée dans la forme sous laquelle l'arsenic est contenu dans l'acide sulfurique. Lorsqu'il s'y trouve à l'état d'acide arsénieux, l'acide chlorhydrique le transforme facilement en chlorure, et l'élimination est complète. Quand il existe, au contraire, sous la forme d'acide arsénique, il n'y en a qu'une très-petite quantité qui soit volatilisée à l'état de chlorure.

Pour chasser tout l'arsenic que peut renfermer l'acide sulfurique lorsqu'il se trouve à l'état d'acide arsénique, M. Buchner conseille de réduire d'abord ce dernier en ajoutant quelques fragments de charbon dans l'acide sulfurique chaud, et de faire passer ensuite le courant d'acide chlorhydrique. De cette manière, la purification de l'acide sulfurique arsenical est complète. (*Soc. chim.*)

Sur l'ergot du diss; par M. Lallemant.

Le diss des Arabes, qui porte le nouvel ergot, est l'*ampelodesmos tenax* de Linck.

Cet ergot a été trouvé pour la première fois en 1842, à la Calle, par M. Durieu de Maisonneuve, membre de la commission scientifique de l'Algérie; mais ce n'est qu'en 1860 que M. Lallemant, à qui M. Durando l'avait fait connaître, a pu s'occuper de l'étude de ce champignon.

L'ergot du diss est long de 3 à 9 centimètres, large de 2 à 2 1/2 millimètres; il est presque quadrangulaire, un peu aplati, rarement cylindrique, à extrémité mousse d'un côté, aiguë de l'autre, ayant presque toujours un sillon sur la surface ven-

trale ; généralement recourbé, contourné sur lui-même, de couleur noirâtre, marron cendré. Cette dernière couleur, due à la dessication d'une partie des spermaties ; fauve, lorsqu'il est altéré, à cassure sèche, anguleuse, d'un jaune sale, présentant quelquefois à son centre des arborisations assez souvent mal définies, à odeur presque nulle, à saveur animalisée particulière, insensible à la teinture d'iode, brûlant avec flamme en prenant une coloration rousse qui brunit et noircit ensuite, et répandant pendant la combustion une odeur animalisée très-forte et pénétrante.

L'ergot du diss varie beaucoup de forme. Lorsqu'il est petit, il est légèrement courbe. Quand il est développé (6 à 9 cent.), la courbe qu'il décrit est celle d'une spirale tournant de droite à gauche, et dont le sillon de l'ergot est le côté interne. Cet ergot est lisse, luisant, terne et rugueux lorsqu'il est gris. Presque tous sont gris à la base et d'un marron plus ou moins foncé, virant quelquefois au fauve à l'extrémité ; rarement ils sont déchirés, et la déchirure, lorsqu'elle a lieu, est toujours dans le sens longitudinal. Il est facilement mangé sur sa plante mère. M. Lallemant a vu, à plusieurs reprises, à la maison Carrée, sur les bords de l'Harrach, où l'Ampelodesmos est très-commun, une petite chenille en faire sa nourriture ; elle lui a paru être la larve d'une ténéide.

L'ergot du diss se conserve très-bien. Voici les substances qu'il a fournies à l'analyse :

Matière grasse non saponifiable		Huiles.	30,60
— cristallisée et cérine			
Ergotine de Wiggers			2,30
Albumine végétale			3,60
Matières azotées	3,06		7,00
Sucre	3,94		
Gomme et principes colorants			
Fungine			50,20
Phosphate de chaux			6,20
— potasse			
Silice			traces.

M. Lallemant a expérimenté aux cliniques de l'hôpital civil, pendant un an, les préparations du diss, et toujours ses expériences ont été couronnées d'un plein succès à dose moitié

moindre que celle du seigle, et c'est à la suite de ces essais, qui ont été complétement satisfaisants, qu'il fait connaître l'ergot du diss et qu'il cherche à en populariser l'emploi.

C'est pendant la floraison que l'ergotisation a lieu. Ce phénomène a été étudié avec beaucoup de soin par M. Tulasne. (*Gaz. méd. d'Algérie.*)

Note sur la conservation des poudres; par M. Breau, pharmacien à Rouillac.

Sous le rapport de la conservation des poudres, M. Breau divise les poudres en trois séries :

1° Poudre ne se conservant bien qu'en communication avec l'air libre dans des sacs en papier : aconit, angélique, aunée, belladone, cantharide, ciguë, cochenille, colombo, digitale, ellébore, gentiane, gomme arabique, guimauve, mauve, ipécacuanha, iris, jalap, jusquiame, ratanhia, réglisse, riz, roses rouges, sabine, safran, semen-contra, stramonium et leurs analogues;

2° Poudres se conservant également bien dans des sacs en papier et dans le verre : agaric, angusture, anis, arnica, benjoin, bol d'Arménie, cachou, cannelle, cascarille, charbon, coloquinte, crème de tartre, curcuma, émétique, euphorbe, fougère mâle, gaïac, gingembre, quinquina, rhubarbe, santal, valériane et leurs analogues;

3° Poudres ne se conservant bien que dans des vases bouchés : assa-fœtida, camphre, castoréum, cubèbe, gomme adragante, musc, opium, scille et leurs analogues.

Malgré les recherches très-intéressantes de M. Breau, nous pensons que le meilleur moyen de conserver les poudres en bon état pendant longtemps est de les placer dans des flacons qui ferment bien, après les avoir toutefois tenues exposées pendant quelque temps dans une étuve avant de les renfermer dans les vases qui doivent les contenir.

Sur les écorces de quinquina de l'Inde anglaise; par M. DE VRY.

Dans l'île de Java, M. Junghunn, qui dirige les plantations, fait venir les quinquinas sous l'ombrage de forêts vierges; tandis que M. Ivor, qui dirige celle de l'Inde anglaise, plante ses arbres à ciel ouvert, et préfère même un excès de sécheresse à une trop grande humidité.

M. de Vry, en revenant en Europe, s'est assuré que les plantations anglaises sont florissantes.

L'analyse a donné d'excellents résultats. Une écorce de branche de quinquina succirubra, âgée de dix-huit mois, a donné 8 pour 100 d'alcaloïde, dont 2,75 étaient de la quinine. Une autre écorce qui provenait d'un arbre âgé de quatorze mois et demi, et qu'avait fourni une bouture, a donné 1^{gr},48 de quinine, et 1^{gr},17 de cinchonine. L'écorce de la racine du même arbre a donné 3,44 de quinine et 4,071 de cinchonine. On voit qu'il y a beaucoup plus d'alcaloïde dans l'écorce de la racine que dans celle du tronc. Ceci semble en désaccord avec les résultats obtenus par M. Howard; mais lorsque les arbres sont en mauvais état et meurent de maladie, M. de Vry a obtenu les mêmes résultats que M. Howard. Ce qui pourrait s'expliquer en admettant que l'on arrache seulement les racines des quinquinas malades.

Les quinquina calysaya et mycrantha ont donné également bien plus d'alcaloïdes dans l'écorce de la racine que dans celle de la tige. M. de Vry a trouvé peu d'alcaloïdes dans les feuilles qui contiennent jusqu'à 2 pour 100 d'acide quinique. (*J. de ch. méd.*).

Sur l'emplâtre de cantharides; par M. de LETTER, pharmacien à Bruxelles.

M. de Letter propose de préparer cet emplâtre selon la formule suivante. Le mélange qu'on obtient constitue, d'après lui, une masse d'une consistance ferme, qui se ramollit et s'étend assez facilement au moyen des doigts ou d'une spatule légèrement chauffée. Il jouit de propriétés vésicantes au plus

haut degré, et son effet ne se fait guère attendre au delà de six à huit heures.

Cire jaune.	78
Térébenthine de Venise.	12
Huile d'olive.	12
Résine jaune.	15
Poix noire.	15
Axonge.	12
Cantharides en poudre.	56

F. S. A. une masse emplastique. (*Journal d'Anvers.*)

Sur la teinture d'ambre gris, par M. Stan. Martin.

Pour préparer la teinture d'ambre du Codex, on divise l'ambre dans un mortier et on le met en contact avec l'alcool. M. Stan. Martin assure que cette teinture se conserve mieux et ne laisse rien déposer, et qu'enfin son odeur est plus suave lorsque, au lieu de piler l'ambre gris, on le porphyrise; mais comme la porphyrisation de l'ambre se fait mal, l'auteur conseille de le porphyriser avec du grès lavé. Dans aucun cas, il ne faut employer, dit-il, la chaleur pour préparer la teinture d'ambre, comme le proposent quelques pharmacopées.

Sur la falsification de la Cire, par M. Dullo.

La cire blanche du commerce est quelquefois mélangée avec de la paraffine. M. Landolt a déjà indiqué, pour reconnaître cette fraude, l'acide sulfurique fumant qui désorganise la cire sans toucher d'une manière sensible à la paraffine. M. Dullo considère l'éther comme le meilleur moyen pour découvrir la paraffine; l'éther dissout environ cinquante pour cent de cire. Si donc il se dissout dans ce liquide une plus forte proportion de la cire à examiner, c'est une preuve qu'elle est falsifiée par la paraffine.

Pour déceler la cire du Japon, le procédé le plus simple consiste à faire bouillir pendant une minute dix grammes de cire avec 120 grammes d'eau et 1 gramme de soude; s'il existe de la

cire du Japon, il se forme immédiatement un savon qui, après refroidissement, se solidifie lentement. La cire des abeilles ne se saponifie pas dans ces conditions, et elle se sépare avec sa dureté naturelle. Le savon de cire du Japon est du reste bien différent de celui que l'on obtient avec la stéarine et la soude; tandis-que ce dernier est visqueux et gluant, le premier forme une sorte d'onguent parsemé de grumeaux très-fins. Il est impossible de confondre les deux savons quand on les a vus une fois.

L'auteur a rencontré dans le commerce des cires jaunes qui ne contiennent que fort peu de cire d'abeilles, et qui sont formées pour la plus grande partie, de cire du Japon, de stéarine et d'un peu de paraffine jaunies par du curcuma. Pour reconnaître ce mélange, M. Dullo conseille de faire bouillir cette cire avec une petite quantité de solution de soude caustique; le savon qui se forme alors acquiert une couleur brune, tandis qu'avec la cire jaune pure le mélange prend une couleur jaune pâle (*Journal d'Anvers*).

Emplâtre ou sparadrap révulsif au thapsia, par M. Desnoix.

Colophone.	150
Cire jaune.	180
Résine élémi. . . .	125
Térébenthine. . . .	50
Résine de thapsia. .	35

On fait fondre les trois premières substances, on ajoute la térébenthine et la résine du thapsia (*thapsia garganica*), on passe à travers un linge et on étend en sparadrap.

On peut colorer cet emplâtre afin de le distinguer du sparadrap ordinaire. (*Union pharm.*)

Formule du collodion médicinal, par M. le Dr. Robert Latour.

Éther sulfurique à 65°.	80
Alcool à 90° C.	20
Fulmi-coton.	7
Huile de ricin.	7

Dissolvez le fulmi-coton dans le mélange d'alcool et d'éther, et ajoutez l'huile de ricin. (*Union méd.*)

Pilules contre la constipation, par le Dr TROUSSEAU.

	gr.
Aloès.	1,00
Extrait de coloquinte. .	0,20
— rhubarbe. . .	1,00
Gomme gutte.	1,00
Extrait de jusquiame. . .	0,25
Essence d'anis.	Deux gouttes.

Pour 20 *pilules argentées*.

Une au commencement du repas du soir. Lorsque leur action est trop rapide, il faut les administrer le matin au premier repas. Si elles agissent avec lenteur, on en prend une au commencement des deux repas, et quand elles troublent la digestion, on les prend au moment du coucher.

T. G.

SOCIÉTÉ DE SECOURS DES AMIS DES SCIENCES

Séance publique annuelle du 6 *mai* 1865.

La *Société de secours des Amis des Sciences* a tenu le jeudi 4 mai, sa troisième séance publique annuelle dans le grand amphithéâtre de la Faculté des lettres, à la Sorbonne, sous la présidence du maréchal Vaillant, membre de l'Institut.

Le président, après avoir remercié l'auditoire de son empressement à se rendre à l'appel du conseil de la Société, a donné la parole au secrétaire, M. Félix Boudet, qui a rendu compte de la gestion du conseil d'administration pendant l'exercice 1864.

M. Troost, professeur de chimie au lycée Bonaparte, a ensuite dans une leçon qui a très-vivement intéressé l'Assemblée, exposé les propriétés les plus remarquables du magnésium, qui a pris depuis quelque temps une place importante dans l'industrie.

La découverte du magnésium date de l'année 1828, l'hon-

neur en appartient tout entier au directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, M. Bussy, membre de l'Institut; l'Assemblée, par ses applaudissements, a rendu un juste hommage à cette mémorable conquête de la science, et à la création toute récente de la métallurgie du magnésium, qui a été la conséquence des beaux travaux de M. Henri Sainte-Claire Deville, et du capitaine Caron, sur les propriétés de ce métal.

M. Blanchard, membre de l'Institut, a terminé la séance par un remarquable éloge d'Isidore Geoffroy Saint-Hilaire, ancien membre du conseil d'administration de la *Société des Amis des sciences*, et l'un de ses plus dévoués bienfaiteurs.

Nous publions ici un extrait du compte rendu de M. Félix Boudet.

« Il y a un an, à pareille époque, un savant professeur exposait devant vous la vie et les travaux d'un naturaliste éminent, dont la Société honorait la mémoire par cet hommage solennel, après avoir assuré à sa veuve une juste indépendance.

« Nous étions tous sous le charme de cette parole élégante, de cette éloquence sympathique qui animait de sa chaleur pénétrante les détails même les plus abstraits de la science.

« Il était là, Messieurs, à cette place, ce collègue si digne de tous nos regrets; plein de vie et d'ardeur, tout semblait lui promettre un long et heureux avenir.

« Sa carrière jusqu'alors avait été pleine de labeurs et de sacrifices, mais il gravissait encore le versant oriental de la vie, et il voyait briller au sommet les splendides rayons des plus hautes espérances.

« Nourri de ces patientes et profondes études qui sont le privilége des caractères fortement trempés, il avait préparé dès longtemps l'abondante moisson de découvertes et d'idées fécondes qu'il allait successivement signaler dans ses leçons et dans ses ouvrages.

« La mort a tout à coup arrêté la source vive de tant de progrès qu'il allait accomplir, elle a glacé sur ses lèvres cette parole qui rappelait les plus mémorables époques de la vieille Sorbonne, et cette éloquence du cœur avec laquelle il revendiquait pour l'homme une supériorité incomparable sur toutes

les créatures, et le rayonnement de la suprême intelligence éclatant sur sa face sublime.

« Frappé comme d'un coup de foudre, son génie s'est éteint au moment où il voyait luire des jours plus sereins pour lui et sa jeune famille, à laquelle il n'a laissé que son nom. Ah! du moins, lorsque ses dernières pensées se tournaient avec confiance vers la miséricorde divine, il a pu avoir cette consolation que le patrimoine des savants ne ferait pas défaut à sa veuve et à ses enfants, et qu'il pouvait sans inquiétude les léguer à la *Société des Amis des sciences*. Ce touchant héritage nous l'avons accepté en votre nom, Messieurs, et nous avons voté, avec une douloureuse sympathie, un secours annuel de 2,000 fr. en faveur de Mme Gratiolet et de ses trois enfants.

« Après les noms de Gerhardt et d'Auguste Laurent, quel nom plus populaire à inscrire dans nos annales que celui de Gratiolet, quelle preuve plus frappante de l'utilité de notre Société que cette grande infortune, et quelle douceur pour nous de pouvoir en tempérer la poignante amertume.

« Ce n'est pas tout, Messieurs. Vous n'avez pas oublié cette émotion profonde qui s'est produite à la nouvelle que Gratiolet avait cessé de vivre, vous savez de quels regrets sa dépouille mortelle a été accompagnée jusqu'au champ du repos; cette émotion si vive ne s'est pas bornée à des témoignages éphémères; ses amis, ses collègues, ses admirateurs, réunis dans une pensée généreuse, ont constitué pour ses trois enfants un fonds commun de 25,000 fr., et dans leur sympathique prévoyance pour notre œuvre, ils ont voulu réserver la nue propriété de cette petite fortune à la *Société des Amis des sciences*, en cas de décès des enfants en état de minorité ou de non mariage.

« Enfin, le ministre de l'instruction publique, jaloux de rendre à la mémoire du professeur éminent dont il avait, avec tant de bonheur, applaudi l'éloquence, a fait inscrire Mme Gratiolet sur son budget spécial pour une pension viagère de 1,200 fr.

« Honneur à notre temps, Messieurs; les vaillants soldats de la science peuvent désormais se livrer à leurs luttes fécondes pour asservir les forces de la nature, ils peuvent s'élancer à la conquête de nouvelles découvertes; ils n'ont plus à redouter

l'ingratitude et l'abandon, leurs noms ne sont plus un héritage stérile pour leurs familles.

« Honneur à l'illustre Thénard qui a inauguré cette ère nouvelle, qui, au nom de la justice et des véritables intérêts de la science, a fait appel à l'association et à sa libre initiative, et qui a placé désormais les savants et leurs familles sous la sauvegarde de la reconnaissance nationale.

« Le nom de Gratiolet n'est pas le seul que notre conseil ait inscrit pendant le dernier exercice sur la liste de nos pensionnaires. ». . . . .

Le conseil a voté en outre pour la veuve et les six enfants de M. Dumesme, professeur de travaux graphiques à l'École Normale et au lycée Bonaparte, un secours de 1000 francs.

Pour Madame Orengo, fille de Nicolas Seringe, professeur de botanique à la Faculté des sciences de Lyon, 600 francs.

Pour les deux jeunes enfants de Charles Tissier, chimiste à Rouen, 600 francs.

Pour la veuve de M. Blanchet, géomètre éminent, 700 francs.

« Vous le voyez, Messieurs, la Société continue à remplir la grande et noble mission qu'elle a reçue de son fondateur. Véritable providence des savants, ce n'est jamais en vain qu'ils l'invoquent; de leur vivant elle les soutient, elle les encourage au milieu des difficultés matérielles de la vie, elle est leur espérance et leur garantie pour l'avenir de leurs familles, et la sécurité qu'elle leur inspire favorise les progrès de la science, en leur donnant cette liberté d'esprit qui est si nécessaire pour la recherche de la vérité.

« Ainsi elle ne se borne pas, comme on n'a pas craint de le prétendre, à donner au corps la subsistance de chaque jour, elle pourvoit en même temps à la vie de l'intelligence.

« Et d'ailleurs, que n'avons-nous pas fait pour concourir au mouvement scientifique de notre temps? Qui donc avant nous avait imaginé et réalisé ces grandes solennités littéraires et scientifiques qui, sous la vive impulsion du ministre de l'instruction publique, se sont rapidement propagées dans toute la France?

« N'est-ce pas nous qui en avons pris l'initiative en 1860 dans la salle d'encouragement, où nous avons eu le bonheur d'entendre M. Dumas, reparaissant avec son incomparable talent

dans la chaire du professeur pour rendre hommage aux grandes découvertes de Thénard? N'est-ce pas nous qui avons en quelque sorte consacré ces solennités par d'éclatants succès dans ce grand amphithéâtre de la Sorbonne, où nous célébrons aujourd'hui notre 8ᵉ anniversaire? N'est-ce pas nous enfin qui avons provoqué les brillantes leçons de M. Jamin sur les découvertes de MM. Kirchhoff et Bunsen, de M. Debray sur les sources de la lumière, de M. Lissajous sur l'acoustique, et les remarquables éloges dans lesquels MM. Wurtz, Bertrand et Gratiolet ont si éloquemment retracé la vie et les travaux des Gerhardt, des Laurent, des Sénarmont et des Dujardin?

« N'est-ce pas là, Messieurs, avoir utilement servi la science et distribué le pain de l'intelligence?

« C'est par nos œuvres, c'est par l'importance de nos bienfaits que la Société a pu développer sa prospérité et assurer l'accroissement continu de ses recettes. ». . . . .

« Il résulte de l'examen de notre situation financière à la fin de l'exercice de 1864 que notre capital, qui n'avait acquis que 18,364 fr. en 1863, s'est accru en 1864 de 26,411 fr. 75, et qu'il a ainsi atteint le chiffre de 268,774 fr. 65; que le produit total de nos recettes s'est élevé cette même année à 59,213 fr. 90, représentés par 47,646 fr. de dons et souscriptions, et par 10,567 fr. 90 de revenu, et enfin que nous avons distribué en secours 25,665 fr. au lieu de 21,046 fr. 70, que nous avons employés à cette destination en 1863.

« Nous avons lieu de nous applaudir, sans doute, de ces heureux résultats; mais aussi, Messieurs, que de charges nouvelles viennent de s'ajouter à nos charges anciennes? Nous sommes à peine parvenus au tiers de l'année, et déjà près de 4000 fr. accordés en secours ont presque épuisé nos ressources disponibles pour 1865.

« Si toujours prêt à faire le plus noble usage de sa grande fortune, M. Siaber a offert à la société un nouveau don de 3000 fr. si nos dévoués correspondants des départements ont fait une active et fructueuse propagande, ce n'est pas, il faut bien le reconnaître, en gagnant seulement chaque année quelques centaines de souscripteurs que nous pouvons sortir de cette situation précaire, c'est par milliers qu'il faudrait en augmenter le nombre,

c'est par le concours unanime de tous les hommes qui cultivent les sciences ou qui en exploitent les découvertes, ou qui en recueillent particulièrement les bienfaits, que nous pourrions arriver à une situation digne de notre but, digne de notre fondateur.

« Ah! si chacun de nous voulait regarder autour de lui, signaler à ses amis notre existence et nos besoins, parler de la noble mission que nous avons à remplir et du bien que nous avons fait, montrer la liste des veuves et des orphelins que nous avons adoptés, des savants que nous avons encouragés, rappeler les mémorables travaux des Gerhardt, des Laurent, des Dujardin, des Gratiolet; assurément le nombre de nos souscripteurs serait bientôt doublé, et la France pourrait s'enorgueillir d'avoir dignement répondu à l'appel de Thénard.

« Et pourquoi n'en serait-il pas ainsi? Il appartient aux amis des sciences de montrer tout ce que l'on peut obtenir de la puissance de l'association, inspirée par la reconnaissance des plus éminents services et la sympathie pour les plus nobles infortunes. »

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 3 mai 1865.

Présidence de M. TASSART, vice-président

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. le secrétaire général donne lecture de la correspondance.

La correspondance manuscrite se compose :

1° D'une lettre de M. Gastinel, professeur de physique au Caire, relative à la culture de l'opium en Égypte; 2° d'une lettre de M. Stanislas Martin relative à l'essence de *thuya* et à l'écorce d'un grand arbre encore inconnu.

La correspondance imprimée comprend :

1° Un journal italien de médecine et de chirurgie; 2° le Bulletin de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine; 3° la Revue d'hydrologie médicale; 4° le Journal de pharmacie

et de chimie; 5° le Journal de chimie médicale; 6° le *Pharmaceutical journal;* 7° la Gazette médicale d'Orient; 8° le Journal de pharmacie de Lisbonne; 9° quatre numéros de la Réforme pharmaceutique; 10° une circulaire de la Société des pharmaciens de l'ouest de la France qui informe la Société de pharmacie de Paris du choix de la ville de Rennes comme siége de la neuvième session du congrès.

A propos de cette dernière circulaire, M. Schaueffèle émet le vœu que la Société de Paris soit représentée au congrès par un ou plusieurs de ses membres.

A la suite de quelques observations présentées par MM. Bussy Blondeau père, Desnoix et Boudet, M. le président invite les membres qui seraient désireux d'assister à ce congrès à faire connaître leurs noms avant le 1er août prochain, pour qu'ils puissent recevoir une délégation de la Société.

M. le président annonce à la Société que M. de Vry, l'un de ses correspondants étrangers, assiste à la séance.

M. Guibourt, au nom d'une commission composée de MM. Boudet, Boudaut, Regnauld et Lucien Corvisart (ce dernier à titre officieux) donne lecture de la première partie de son rapport relatif à la pepsine.

A la suite de cette lecture M. Gaultier de Claubry prend la parole pour déclarer que les qualités de la pepsine peuvent varier suivant l'espèce et le genre d'alimentation des animaux. Il informe la Société de l'entrée en France de divers échantillons de pepsine allemande présentant l'aspect d'écailles. Il insiste sur la propriété que possède la glycérine de conserver la fibrine sans altération.

M. Leconte déclare que les qualités de la pepsine varient suivant l'espèce animale employée, l'état de vacuité ou de plénitude de l'estomac, et considère la secrétion du suc gastrique comme intermittente.

M. Guibourt répond qu'il n'est pas question dans son rapport d'une pepsine extraite de l'estomac de divers animaux, mais seulement de l'estomac du mouton et qu'il sera toujours aisé d'opérer avec les caillettes de ces animaux.

M. Leconte affirme qu'on ne peut savoir à quelle époque la digestion d'un ruminant est terminée et que des bœufs, par

exemple, sont morts d'inanition alors qu'ils avaient encore une quantité considérable d'aliments dans la panse.

M. Boudet met en lumière l'importance considérable du rapport de M. Guibourt, et s'attache surtout à démontrer qu'il résulte des faits consignés dans ce travail la preuve incontestable qu'il est possible de produire une substance active et douée des propriétés qu'on a assignées à la pepsine. Il exprime le vœu que le rapport et les dernières expériences soient terminées le plus tôt possible.

M. Leconte propose de remplacer, pour les essais de la pepsine, la fibrine du sang par du blanc d'œuf coagulé.

M. de Vry croit que l'emploi du blanc d'œuf coagulé sera une cause sérieuse d'erreur, attendu que cette substance se dissout, à + 40 dans l'eau même faiblement acidulée, et sans l'intervention d'aucune trace de pepsine.

M. Reveil propose d'employer la fibrine du sang de porc, comme plus constante dans sa composition.

A la suite de cette discussion, la Société décide qu'elle s'en rapporte à la commission pour terminer ses expériences et prendre des conclusions

M. Reveil présente de la part de M. Berjot de Caen, un échantillon remarquable d'extrait de ratanhia préparé dans le vide; le même membre présente une liqueur d'une couleur rouge, très-foncée, obtenue par la simple action de l'ammoniaque sur le marc de ratanhia épuisé par l'eau. Il pense qu'en raison de son intensité, la matière colorante ainsi produite pourra trouver quelque application à l'industrie.

La séance est levée à quatre heures un quart.

Circulaire concernant le prochain congrès des Sociétés de pharmacie de France.

Rennes, le mars 1865.

MONSIEUR ET HONORÉ CONFRÈRE,

Le Congrès des Sociétés de pharmacie de France, réuni en 1864 à Strasbourg, a désigné Rennes pour être, en 1865, le siége de la 9e session des Congrès.

La société des pharmaciens des Côtes-du-Nord et celle des pharmaciens d'Ille-et-Vilaine réunies, se sont déjà préoccupées de préparer à la pharmacie française une réception digne de celles qui l'ont précédée. Une nouvelle circulaire vous donnera des détails à ce sujet, mais l'autorisation de M. le Préfet d'Ille-et-Vilaine, que nous avons obtenue, nous permet de vous prévenir à l'avance que les séances auront lieu les 16, 17 et 18 août prochain.

Nous avons pensé, Monsieur et honoré Confrère, qu'il suffirait de vous faire part de ces dispositions pour nous assurer votre concours. L'état de crise que traverse la pharmacie n'est-il pas un motif assez puissant pour stimuler votre zèle ! Et les questions mises à l'ordre du jour par le Congrès de Strasbourg ne sont-elles pas pour la profession d'un intérêt assez immédiat pour que chacun se mette à l'œuvre !

Ces questions sont les suivantes :

1° *L'organisation des Congrès des Sociétés de pharmacie doit-elle être modifiée, en accueillant à l'avenir les votes de tous les pharmaciens présents à la réunion, les votes des pharmaciens non délégués devant compter pour leur valeur individuelle, tandis que ceux des délégués compteraient pour autant de voix qu'ils représenteraient de membres dans la Société qui leur a donné ses pouvoirs.*

2° *Des élèves en pharmacie, du stage, des moyens de le rendre utile, sérieux et certain.*

3° *Des caisses de retraite et de secours ; études sur les moyens pratiques pour arriver à la réussite des décisions prises par les Congrès précédents.*

4° *Histoire des alcaloïdes, de leurs préparations, de leurs propriétés toxiques et des recherches chimico-légales qui s'y rattachent.*

5° *Histoire des genres Rumex, Fumaria, au point de vue pharmacologique, c'est-à-dire, étude de ces genres s'appuyant, soit sur les effets thérapeutiques, soit sur l'analyse chimique, soit sur la tradition médicale, soit sur tout cela en même temps pour fixer les espèces à préférer pour l'usage de la pharmacie.*

6° *Histoire des tannins.*

Nous invitons les Sociétés de pharmacie, et chacun de nos

Confrères en particulier, à traiter ces questions par écrit, et à venir nous apporter dans la discussion le tribut de leur science et de leurs lumières.

Les mémoires devront être envoyés avant le 15 juin, terme de rigueur, et adressés à M. Destouches, président de la Société des pharmaciens d'Ille-et-Vilaine et du Comité d'organisation du Congrès.

M. Guyot, pharmacien à Saint-Brieuc, secrétaire général du même Comité, sera seul chargé de la correspondance, et c'est à lui que toute demande de renseignements devra être adressée.

Nous prions instamment nos confrères de conserver aux travaux l'ordre indiqué et de les diviser par parties, afin de faciliter le travail des commissions.

Dans l'espoir, Monsieur et honoré Confrère, que notre appel sera entendu et favorablement accueilli,

Agréez l'assurance de nos sentiments les plus distingués.

Les Membres du Comité d'organisation :

Le Président, DESTOUCHES.

Le Secrétaire général, GUYOT.

CHAUVEL, DESDOUETS, LOUVEAU, membres de la Société d'Ille-et-Vilaine.

BIGNEMIN, CHAUVEL (de Quintin), HOMMAY, membres de la Société des Côtes-du-Nord.

Discours prononcé aux obsèques de M. Valenciennes, au nom de l'École supérieure de pharmacie de Paris;

Par M. le professeur GAULTIER DE CLAUBRY.

Messieurs,

Chaque science a son domaine, chaque époque les interprètes de l'état des connaissances qui la caractérise.

Le dernier élève de Georges Cuvier, associé journellement à ses travaux, ayant appris de lui à approfondir l'organisation des

animaux, la nécessité de sérieuses études anatomiques, comme base de la zoologie, vient de nous être enlevé.

Des voix plus autorisées que la mienne vous ont appris le caractère et la nature des travaux du savant auquel nous adressons un dernier adieu, et ne me laissent autre chose à faire que glaner dans le champ qu'ils ont parcouru et dans lequel la nature de leurs propres travaux les rendaient si bons juges.

Sera-t-il dit qu'au milieu de ce concert de voix des représentants de notre premier corps savant et de ce muséum auquel a si longtemps appartenu le collègue que nous venons de perdre, l'École supérieure de pharmacie qui l'a compté dans son sein, restera muette en ce jour de deuil?

Elle aussi doit payer son tribut au savant que vient de frapper la mort. Organe de ses regrets j'y joins ceux que de longues relations me font éprouver en ce triste moment.

De grands génies, des hommes qui ont illustré la science et laissé un nom glorieux entre tous sont pour ainsi dire entrés en conquérants dans son domaine sans que rien fît présager leurs destinées; pour d'autres la carrière s'est ouverte comme naturellement.

C'est au nombre de ces derniers qu'on rencontre Achille Valenciennes.

Fils d'un aide-naturaliste de minéralogie au muséum, il se trouva, dès son premier âge, dans la condition de beaucoup voir, insuffisante pour un grand nombre, favorable à ceux qui sont doués d'un esprit d'observation.

Éloigné de la capitale durant ses études scolaires qu'il fit à Rouen, les jours qu'il passait au sein de sa famille le ramenaient dans ce milieu où se sont formés tant de grands naturalistes, et ce fut chose digne d'intérêt de le trouver, à l'âge de quinze ans, revêtu encore du costume de lycéen, au laboratoire d'Étienne Geoffroy-Saint-Hilaire, avec la qualité de préparateur.

De semblables rapports ne pouvaient que développer chez le jeune Valenciennes des goûts de travail, d'exactitude dans l'observation, d'habileté dans les préparations anatomiques.

Devenu aide-naturaliste, et attaché d'abord à Lacépède puis à Duméril, il se voua d'une manière spéciale à l'étude des poissons qu'il fit ensuite si bien connaître, et aida Lamarck,

devenu aveugle, dans ses importantes recherches sur les coquilles.

Georges Cuvier travaillait alors à la deuxième édition de son *Règne animal.*

Il chargea Valenciennes du classement de l'immense collection d'ichthyologie dont il se proposait de publier ultérieurement la description; et ce fut pour notre collègue un insigne honneur d'inscrire son nom à côté de celui de l'illustre savant pour la publication de cet ouvrage monumental.

Un autre homme dont le nom brille aussi parmi les plus illustres, était lié d'amitié avec Valenciennes, l'avait choisi pour décrire une partie des riches collections recueillies durant son célèbre voyage dans l'Amérique du Sud, et lui fournissait ainsi une occasion nouvelle de se livrer à des travaux d'une grande importance.

L'amitié de Humboldt était un vrai titre de gloire.

Valenciennes gardait avec soin, de ces deux savants, des lettres qu'il montrait avec un légitime orgueil, et dans lesquelles on retrouve si bien caractérisé le langage de la science et celui du cœur.

Précieuses archives, titres d'honneur que conserveront aussi précieusement ses fils !

Maître de conférences à l'Ecole normale supérieure depuis 1830, professeur au muséum pour la chaire des mollusques, annélides et zoophytes en remplacement de Blainville depuis 1832, il succéda, comme membre de l'Académie des sciences, en 1844, à Étienne Geoffroy-Saint-Hilaire.

Lorsque, en l'an X, Fourcroy organisa l'enseignement de la médecine et de la pharmacie, parmi les quatre chaires titulaires auxquelles étaient attachés autant d'adjoints dont se composaient ces dernières écoles, désignées alors sous le nom de *Spéciales*, figurait celle d'histoire naturelle comprenant les minéraux, les végétaux et les animaux.

Devenues universitaires en 1841 sous la dénomination d'*Écoles supérieures*, aucun changement ne fut apporté dans le classement des chaires.

La place d'adjoint d'histoire naturelle étant devenue vacante

en 1856, M. Fortoul, alors ministre de l'Instruction publique, la transforma, sous le nom de zoologie, en un titulariat, auquel, suivant un usage établi pour les fonctions créées, il appela directement Valenciennes.

Par un décret qu'il avait fait rendre récemment, les membres de l'Institut peuvent, sans avoir le titre de docteur ou de pharmacien, recevoir celui de professeur dans les facultés de droit, des sciences, de médecine et dans les écoles supérieures de pharmacie.

Rien ne s'opposait donc à ce que le professeur nommé prît possession de sa chaire; mais nous le devons dire à l'honneur de notre collègue, par un sentiment de délicatesse scientifique qu'il convient de signaler et qu'on ne peut qu'approuver hautement, Valenciennes demanda instamment au ministre de retarder son installation jusqu'à ce qu'il eût pris le titre de pharmacien, à l'aide d'une thèse qu'il lui était si facile de subir, comme l'avait fait Vauquelin pour celui de docteur, quand il fut appelé à la chaire de chimie de la Faculté de Médecine.

Le ministre s'y refusa; mais le sentiment qui guida Valenciennes n'en reste pas moins digne d'éloges, et nous ne pouvions manquer de le faire connaître à sa louange.

L'enseignement doit avoir dans chaque établissement scientifique son caractère particulier : il ne s'agissait pas, pour Valenciennes, de reproduire à l'École supérieure de pharmacie, celui du muséum ou de l'École normale. Il le comprit sans peine; et, pour que nul ne pût rester dans le doute à ce sujet, dans une séance solennelle de rentrée de l'École de pharmacie, il développa le programme auquel il s'était fixé, et qui fit la base de son enseignement.

Une fois seulement sa scrupuleuse exactitude à satisfaire aux devoirs de sa chaire resta en défaut : la maladie l'avait retenu sur un lit de douleur.

La triste cérémonie qui nous réunit aujourd'hui ne prouve que trop combien était fondée la crainte de ne plus le voir les accomplir à nouveau.

MINISTÈRE DE LA GUERRE.

Concours pour l'admission aux emplois de pharmacien stagiaire à l'École du Val-de-Grâce.

Ce concours aura lieu à Strasbourg le 7 décembre 1865, à Montpellier le 15, et à Paris le 21 du même mois.

Les conditions d'admission sont les suivantes : 1° être pharmacien de première classe ; 2° être exempt de toute infirmité ; 3° n'avoir pas dépassé l'âge de vingt-huit ans.

La durée du stage est d'un an.

Les stagiaires reçoivent des appointements fixés à 2,160 francs par an et une indemnité de 500 francs.

Au terme de leur stage, ils obtiennent le grade de pharmacien aide-major de deuxième classe et ils passent à la première classe après deux années de grade.

(Voir le *Moniteur universel* du 21 mai 1865, pour les formalités préliminaires et la nature des épreuves.)

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

Produit des Souscriptions précédentes.	4,092 fr.
Souscriptions diverses, dont le produit a été remis au trésorier par M. Dorvault.	1,000
M. E. Marchand de Fécamp.	10
	5,102

REVUE MÉDICALE.

De l'identité d'origine de la gravelle, du diabète et de l'albuminurie; par M. le docteur Félix ROUBAUD, *inspecteur des eaux minérales de Pougues.*

L'auteur, dans un mémoire présenté à l'Institut le 25 mars 1865, se propose la démonstration des deux propositions suivantes :

1° Ni la gravelle, ni le diabète, ni l'albuminurie, ne sont des maladies de l'appareil urinaire;

2° Ces trois états morbides sont des manifestations diverses d'un trouble dans la digestion ou la nutrition, et la diversité d'expression que revêt ce trouble, tient aux conditions dans lesquelles il se développe.

Il ne revendique pas d'ailleurs la priorité de l'idée contenue dans la première proposition, dont la solution, dit-il, lui a été singulièrement facilitée par les travaux modernes.

Pour l'albuminurie, il s'appuie sur les recherches de MM. Gubler et Jaccoud, après beaucoup d'autres, et se range à la doctrine qui voit dans cette affection, non une altération anatomique des reins, mais un trouble quelconque de la fonction de nutrition.

Pour le diabète, il trouve, quelle que soit la théorie proposée sur l'origine de la présence du sucre, un accord unanime à reconnaître que le rein n'est qu'un émonctoire, et que la cause de la glycosurie doit être cherchée ailleurs que dans une lésion anatomique ou un trouble fonctionnel de cet organe.

Quant à la gravelle, tout le monde est d'accord que l'urée n'est pas le produit d'une sécrétion véritable, et qu'elle est simplement séparée du sang par les reins.

L'urée, tout le monde le sait, est le produit excrémentitiel de la combustion des matières albuminoïdes; mais lorsque cette combustion est incomplète ou imparfaite, le produit excrémentitiel n'est plus l'urée, dont la solubilité est extrême, mais un corps moins avancé, selon l'expression des physiologistes, et dont la solubilité est presque nulle: l'acide urique.

La présence ou l'excès de cet acide dans l'économie, soit qu'il se répande dans nos tissus pour y constituer la goutte, soit qu'il se condense dans le foie ou l'appareil urinaire sous forme de gravelle, de pierre ou de calcul, caractérise cet état à manifestations diverses que l'on appelle la diathèse urique.

Celle-ci a un organe de prédilection, le rein, comme on voit de préférence la diathèse tuberculeuse affecter le poumon. Que l'acide urique se dépose dans les articulations pour produire la goutte, ou dans le foie pour donner naissance à la colique hépatique, on en trouvera toujours une certaine quantité dans

l'urine, selon une loi posée par M. Roubaud, dans ces termes : pas de diathèse urique sans manifestation du côté de l'appareil urinaire.

En vertu de ce que l'auteur est dispose à formuler comme une seconde loi, la diathèse urique n'affecte jamais à un égal degré les différents organes que nous venons d'indiquer : il semble y avoir sous ce rapport une sorte d'antagonisme dont nous trouverons l'explication dans la seconde partie de ce travail.

Celle-ci commence par la proposition suivante :

« *La gravelle, le diabète et l'albuminurie sont des manifestations diverses d'un trouble dans la digestion ou dans la nutrition, et la diversité d'expression que revêt ce trouble tient aux conditions dans lesquelles il se développe.* »

M. Roubaud s'étayant des travaux des physiologistes modernes, admet la division des aliments en ceux qui sont azotés, et ceux qui ne le sont pas, et subissant pour être assimilés un travail analogue, sinon identique.

Deux produits ultimes de la digestion, l'un l'albumine, représente l'ensemble de toutes les substances azotées ou albuminoïdes; l'autre la glycose, représente l'ensemble de toutes les substances non azotées ou féculentes : une troisième classe de substances, les graisses, ne figurent pas dans cette analyse de la digestion, n'ayant pas de rapport au sujet qui nous occupe.

L'albumine et la glycose doivent subir une dernière métamorphose sous l'action de l'oxygène, et être soumis, comme on dit communément, à la combustion de la respiration.

Les produits qui résultent de cette combustion sont nombreux; les uns doivent servir à la révivification des tissus, les autres sont destinés à être expulsés.

Parmi les produits excrémentitiels des matières albuminoïdes, figurent surtout l'urée et l'acide urique; tandis que l'eau et l'acide carbonique représentent surtout ceux de la combustion de la glycose.

Les reins sont les organes d'excrétion des produits excrémentitiels de la combustion des substances albuminoïdes; tandis que les poumons et la peau sont les organes d'excrétion des produits excrémentitiels de la combustion des substances non azotées.

De ces considérations physiologiques, il résulte que l'action comburante de l'oxygène du sang est indispensable pour la transformation de l'albumine et de la glycose; que ces produits viennent du dehors, ou se forment dans l'intimité de nos tissus.

Comme toutes les actions vitales, la combustion de la respiration peut être entravée, diminuée, suspendue même, soit séparément à l'endroit de l'albumine ou de la glycose, soit simultanément sur le produit albuminoïde et sur le produit féculent.

Dans le premier cas, il y aura albuminurie.

Dans le second il y aura diabète.

Et dans le troisième cas, il y aura tout à la fois albumine et diabète, ainsi que l'ont observé MM. Bouchardat, Rayer, Lécadre, Marchal, etc.

Examinant ensuite les altérations organiques observées sur les individus affectés d'albuminurie et de glycose, M. Roubaud n'en trouve aucune à laquelle ces troubles des sécrétions puissent-être raisonnablement attribués : « En résumé, dit-il, si dans les trois états morbides que nous étudions, il est impossible de constater sur un organe quelconque une lésion anatomique primitive pouvant donner raison des phénomènes observés, il faut bien renoncer à toute idée de localisation et admettre un trouble général dans les fonctions assimilatrices. »

Quelle est la cause commune à ces trois états? c'est selon M. Roubaud, l'acide urique.

Pour la gravelle : je l'admets avec lui et avec tout le monde.

Pour le diabète, l'auteur accepte la théorie proposée par M. Marchal de Calvi, préparée par celle de M. Mialhe, l'insuffisance de l'alcalinité du sang, capable d'empêcher la décomposition de la glycose et due à la présence de l'acide urique en excès. Ici j'avoue ne pas trouver dans le travail que j'analyse une démonstration suffisante.

Quant à l'albuminurie, j'avoue ne voir qu'une hypothèse, et avoir cherché inutilement des arguments à l'appui du rôle que M. Roubaud veut faire jouer à l'acide urique dans la production de cette maladie, théorie dont M. Mercier serait le promoteur. Une proportion normale d'acide urique favorise la décomposi-

tion de l'albumine en fibrine et en urée. Un excès produit au lieu d'une lente décomposition, des précipités albumineux qui engorgeant les vaisseaux sanguins produiront l'anasarque et l'hydropisie qui caractérisent les débuts de l'albuminurie.

Je ne critique pas, je ne discute pas, les limites de cet article ne me le permettent pas, je donne seulement mon impression après une lecture attentive. Je ne crois pas que M. Roubaud ait établi comme il le pense une communauté d'origine entre la gravelle, le diabète et l'albuminurie. Les arguments tirés de l'analyse chimique seraient-ils mieux établis, l'observation clinique résisterait à admettre cette identité.

Sous cette réserve nous félicitons l'auteur de la voie vraiment scientifique où il est entré en recherchant une cause commune à des maladies qu'il a vues guérir par un même traitement, la médication alcaline thermale de Pougues, et pour faire connaître exactement sa pensée nous donnons les conclusions par lesquelles il termine son travail :

1° La gravelle, le diabète, et l'albuminurie ne sont point des maladies de l'appareil urinaire.

2° Les lésions anatomiques que, dans le cours de ces maladies, on rencontre sur les organes de cet appareil, sont ou étrangères ou consécutives à l'affection, dans l'immense majorité des cas.

3° L'étiologie de ces trois affections se trouve dans une cause plus générale, dans une altération du sang.

4° Cette altération du sang est constituée par un produit excrémentitiel en excès, l'acide urique qui, selon des conditions spéciales qui le forcent à rester insoluble ou à agir soit sur la glycose, soit sur l'abumine du sang, détermine tantôt la gravelle ou la goutte, tantôt le diabète et tantôt l'albuminurie.

5° L'exposition des circonstances qui font varier le mode d'action de l'acide urique sera le sujet d'un prochain mémoire.

6° La formation ou excès de l'acide urique, c'est-à-dire l'évolution de la diathèse urique, doit être rapportée aux troubles de la digestion ou de la nutrition qui rendent les produits albuminuriques incapables d'une combustion complète.

7° C'est en poursuivant la constitution scientifique de l'hydrologie médicale que je suis arrivé aux considérations qui pré-

cèdent et que légitiment de nombreuses observations recueillies aux eaux minérales de Pougues.

Traitement de la gale par l'huile de pétrole, par le Dr DECAISNE, médecin principal à Anvers (Belgique).

Il consiste à appliquer sur la peau du galeux une légère couche d'huile de pétrole. On ne doit ni frictionner ni frotter, mais étendre l'huile; en un mot, enduire simplement la peau.

Une seule onction suffit d'ordinaire pour faire pénétrer l'huile dans les sillons creusés par l'insecte de la gale (*acarus scabiei*) et pour tuer instantanément l'animal sans produire la moindre éruption.

Les émanations de l'huile de pétrole suffisent pour détruire les sarcoptes qui existent dans les vêtements, sans salir les vêtements comme le soufre.

Les personnes qui redoutent l'odeur de l'huile de pétrole peuvent la remplacer par l'huile essentielle de lavande ou prendre un bain après l'emploi de la première.

Économie, simplicité, propreté; nous reconnaissons ces trois avantages au traitement proposé par le docteur Decaisne. Nous ne faisons pas aussi bon marché que lui de l'odeur du médicament, bien plus désagréable que celle du soufre. Quant à l'efficacité, c'est à l'expérience à prononcer. (*Gaz. méd.*)

Du siége des combustions respiratoires; par MM. ESTOR et SAINT-PIERRE.

I. L'opinion qui règne aujourd'hui dans la science veut que les combustions respiratoires se passent dans les capillaires généraux, ou plus spécialement dans les capillaires des muscles. Certains même ont admis qu'elle avait lieu dans la molécule des tissus. Dans le travail dont nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui le résumé et les conclusions, nous nous proposons de démontrer que l'oxygène absorbé dans le poumon est employé à produire des oxydations qui ont lieu dans tout le torrent cir-

culatoire, que ces oxydations sont même très-actives dans le système artériel; que le système des capillaires généraux, et particulièrement celui des capillaires musculaires, ne favorisent les combustions respiratoires qu'en retardant la marche du sang.

Nous insistons sur ces faits que l'acide carbonique n'est que le dernier terme des combustions respiratoires, plus complexes qu'on ne l'admet généralement; qu'il n'y a, à proprement parler, ni sang artériel, ni sang veineux, mais un seul et même liquide dans un état de mutations progressives depuis le poumon jusqu'au poumon.

II. D'après un grand nombre d'expériences sur les gaz du sang, nous calculons les variations de l'oxygène dans le sang artériel.

		Pour 100.
Artère	carotide	21,06
—	rénale	18,23
—	splénique	14,38
—	crurale	7,62

Ces chiffres nous démontrent que du cœur aux membres le sang artériel s'appauvrit plus en oxygène qu'en traversant les capillaires.

III. Nous démontrons par l'expérience que l'absorption de l'oxygène par un muscle détaché du corps est une propriété générale des tissus aussi manifeste dans les glandes que dans les muscles, et sans relation avec les combustions proprement respiratoires.

IV. Nos expériences nous apprennent encore que les capillaires musculaires n'augmentent la vénosité du sang qu'en retardant sa marche.

V. L'étude chimique des combustions respiratoires nous amène à les diviser en quatre classes :

1° Oxydations directes par simple fixation d'oxygène;

2° Oxydations directes causes de dédoublements;

3° Oxydations indirectes suites de dédoublements;

4° Oxydations complètes et résolution des composés et éléments ultimes, eau et acide carbonique.

VI. Dans le système artériel, les oxydations sont directes, ou indirectes suite de dédoublements. Dans les systèmes capillaire

et veineux elles sont complètes jusqu'à la destruction des composés.

VII. Dans les tissus, les phénomènes chimiques les plus fréquents sont des dédoublements dont les résultats sont quelquefois des oxydations.

Dans le sang, au contraire, les oxydations précèdent généralement les dédoublements. (*Réunion des Sociétés savantes*, 1865.)

Sur les gaz contenus dans l'intestin des nouveau-nés;
par le professeur BRESLAU (de Zurich).

Dans un nombre considérable d'autopsies d'enfants nouveau-nés, j'ai remarqué, dit l'auteur, les faits suivants :

Chez les mort-nés, soit qu'ils eussent succombé pendant l'accouchement, soit qu'ils eussent subi pendant un temps plus ou moins long la décomposition putride dans l'utérus, ni l'intestin grêle ni le gros intestin ne contenaient des gaz; par conséquent, le tube digestif des enfants mort-nés, quand on le plonge dans l'eau, soit en totalité, soit par segments, va au fond du vase et ne surnage pas. Les gaz ne commencent à se montrer dans le tube digestif que lorsque la respiration s'est établie; ils se montrent d'abord dans l'estomac, et se propagent ensuite successivement de haut en bas. Leur présence paraît être, par conséquent, sous l'influence de la déglutition des aliments, c'est-à-dire de la déglutition d'une certaine quantité d'air. Les gaz peuvent déjà exister dans l'estomac après que l'enfant n'a exécuté qu'un petit nombre de mouvements respiratoires. A mesure que la respiration s'établit plus complétement, des gaz se montrent dans un nombre de plus en plus considérable d'anses intestinales. Il est facile de s'en assurer soit par la percussion chez des enfants vivants, soit par les ouvertures de cadavres. (*Gazette hebdomadaire.*)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Dosage de l'acide carbonique des matières organiques; par M. MULDER (1). — *Idem.*, **dans les eaux minérales**; par M. FRÉSÉNIUS (2). — *Idem.*, par M. STOLBA (3). — **Dosage volumétrique de** *idem.*, par M. MEYER (4). — *Même sujet;* par M. MOHR (5). — M. Mulder a trouvé le moyen de se passer du classique appareil à boules, en substituant la chaux sodée à la lessive de potasse : car il a reconnu que la première absorbe le gaz carbonique avec une rapidité qui simplifie grandement les opérations. Un tube en U ordinaire est rempli aux $\frac{7}{8}$, de chaux sodée en menus fragments, le $\frac{1}{8}$ restant reçoit du chlorure de calcium afin de recueillir l'humidité qui peut s'échapper de la chaux sodée car celle-ci s'échauffe pendant l'absorption.

Tout l'appareil monté et garni doit peser une quarantaine de grammes ; il peut servir plusieurs fois à la condition d'être renforcé d'un second tube absorbant, car dès la deuxième opération, le tube primitivement employé peut ne plus suffire. La quantité de chaux sodée employée s'élève à une vingtaine de grammes.

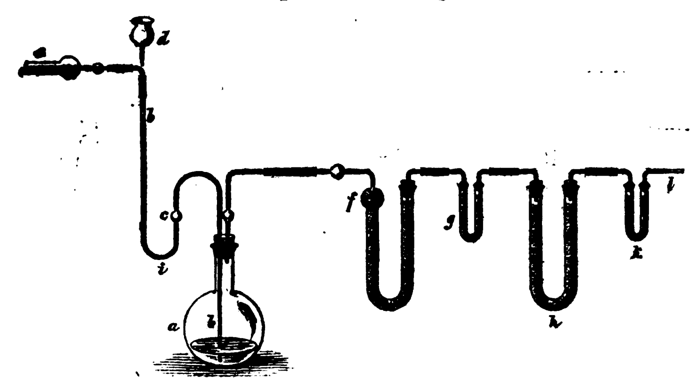
L'eau est dosée comme d'habitude, au moyen d'un tube plein de chlorure de calcium. Toutefois, afin de pouvoir surveiller la marche de l'opération, M. Mulder fait intervenir un petit tube en U rempli de verre pilé imbibé d'acide sulfurique; pour combattre la mousse à laquelle le barbottement du gaz donne lieu, il est indispensable de boucher les branches du tube avec de l'asbeste

C'est ce procédé que M. Frésénius emploie pour doser l'acide carbonique contenu soit dans les carbonates soit dans les eaux

(1) *Zeitschr. anal. Chem.* t I, p. 4.
(2) *Ibid.*, t. II, p. 49 et 342.
(3) *Ibid.*, t. I, p. 369.
(4) *Ibid.*, p. 237.
(5) *Ibid.*, t. III, p. 4.

minérales. Dans ce dernier cas, il fixe préalablement l'acide carbonique sur de la chaux vive. Celle-ci doit-être complétement décarbonatée, ce à quoi on arrive en la calcinant dans un tube sous l'influence d'un courant d'air. On la conserve ensuite par portions de 3 grammes, dans des tubes scellés à la lampe.

Pour s'en servir on commence par hydrater cette chaux, puis on l'introduit dans un ballon d'environ 300 cc. de capacité, et l'on y fait arriver la quantité d'eau minérale voulue dont on peut déterminer le poids si l'on a, au préalable, taré le ballon; on agite, puis on chauffe le ballon, et l'on ferme au moyen d'un bouchon en caoutchouc; on maintient pendant quelque temps au bain marie afin de déterminer la conversion du carbonate de chaux en carbonate cristallin, on laisse déposer, on filtre le liquide à travers un petit filtre, puis, sans laver on introduit celui-ci dans le ballon contenant le restant de substance calcaire et l'on procéde au dosage de l'acide carbonique au moyen de l'appareil dont voici un croquis, avec la légende



a ballon de 300 cc., dans lequel la réaction doit se passer,
e tube contenant de la chaux sodée ,
f tube en U dont l'une des branches est remplie de chlorure de calcium;
l'autre renferme de la pierre ponce mêlée de sulfate de cuivre anhydre (1). Il a pour but de fixer la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique.

(1) De la pierre ponce est mise à bouillir avec du sulfate de cuivre jus-

g tube contenant des fragments de verre imbibés d'acide sulfurique concentré.

h tube rempli aux $\frac{7}{8}$ de chaux sodée et au huitième de Cl Ca à la façon des tubes de Mulder.

k même tube seulement il est renversé, savoir le chlorure de calcium se trouve dans la branche intérieure et la chaux sodée dans l'extérieure.

g et *h* sont pesés ensemble.

Après que la substance a été introduite, on place le ballon sur une toile métallique; dans la courbure *i* on introduit quelques gouttes de mercure, puis on introduit par *d*, de l'acide chlorhydrique affaibli et l'on en détermine l'arrivée dans le ballon, en pratiquant en *l*, une légère aspiration. Aussitôt le gaz carbonique se dégage, ce qu'on reconnaît au mouvement qui s'opère dans l'acide sulfurique du tube *g*. L'on continue ainsi jusqu'à ce que le carbonate soit décomposé après quoi on fait arriver un peu d'eau chaude par l'entonnoir *d*, afin de laver le tube *b* ainsi que la boule *c*. Cela fait, on retire *d*, on adapte le tube *e*, on fait bouillir *a* jusqu'à ce que la première boule de *f* soit devenue chaude, puis on aspire en *l* de façon à faire passer un volume d'air qui est environ sextuple de la capacité du ballon. Enfin on détache *f*, on laisse refroidir et l'on pèse *h* et *g*. Le résultat exprime tout l'acide carbonique qui a été mis en jeu.

L'emploi de cet appareil convient au dosage de l'acide carbonique qu'il soit contenu dans les carbonates ou dans les eaux minérales. Toutefois si celles-ci renferment des bicarbonates, il est bon d'ajouter dans le ballon, un peu de chlorure de calcium en dissolution.

Le procédé préconisé par M. Mohr est basé sur l'emploi des liqueurs titrées. L'acide carbonique est fixé par la baryte dont l'excès est déterminé au moyen d'une liqueur décime d'acide oxalique. S'agit-il d'eaux minérales pouvant contenir des sulfates, on

---

qu'à ce que tout l'air soit expulsé; puis on soumet à la dessiccation jusqu'à expulsion complète de l'eau; en cet état, la pierre ponce est blanche; elle peut servir jusqu'à ce qu'elle ait commencé à bleuir.

Une de ses principales vertus est de fixer l'acide chlorhydrique en abandonnant une quantité équivalente d'acide sulfurique monohydraté.

L'auteur de cette disposition est M. Stolba.

ajoute un peu de chlorure de baryum. Connaissant la quantité de baryte dont l'eau de baryte s'est appauvrie on déduit facilement la proportion d'acide carbonique contenue dans la substance soumise à l'examen.

Le mémoire de M. Frésénius, contient encore un résumé critique des différents procédés proposés; c'est surtout le concours de l'ammoniaque que ce chimiste rejette à cause du carbonate d'ammoniaque qui peut se produire.

Si comme on le peut espérer, le nouveau procédé tient toutes ses promesses, il sera également à préférer aux procédés gazométriques, généralement très-circonstanciés, qui ont été, successivement proposés. Nous ne mentionnerons donc que pour mémoire l'appareil de M. Lothar Meyer, employé dans ce but, et qui paraît assez compliqué à en juger par la description sans figures, que l'auteur en donne dans le *Journal d'analyse*, indiqué plus haut.

Les parasites du cuivre; par M. Reischauer (1). — **Même sujet**; par M. Fleitmann (2). — Sous le nom de *parasites du cuivre*, M. Reischauer comprend les corps simples qui accompagnent d'ordinaire le cuivre du commerce, et qui restent comme résidu sous la forme d'une poudre brune, lorsqu'on attaque à froid le métal par l'acide azotique moyennement concentré. Ce résidu constitue une poudre non métallique, amorphe, de couleur grise, laquelle chauffée, abandonne un peu d'eau, ainsi qu'un sublimé d'acide arsénieux.

Cette poudre résiste à l'acide chlorhydrique bouillant, mais quand on l'attaque au chalumeau par la soude et le cyanure de potassium, on obtient des globules métalliques, cassants, formés de plomb, de cuivre, d'étain, d'antimoine, de fer et de nickel (3).

La désagrégation a été opérée au creuset d'argent avec l'hy-

---

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIII, p. 196.

(2) *Ibid.*, t. CLXXV, p. 34.

(3) Ces résidus ne sont pas sans analogie avec ceux que MM. Millon et Commaille ont obtenus en s'occupant de l'intéressant procédé de purification

drate de potasse; le produit, traité par de l'eau, de l'acide tartrique et de l'acide chlorhydrique entre en dissolution; il s'est trouvé contenir dans les proportions suivantes, les métaux cités.

	Sur 100 de résidu.	Sur 100 de cuivre mét.
Pb.	10,91	0,21
Cu.	6,37	0.12
Sn.	1,79	0,04
Sb.	50,19	1,04
Fe.	1,16	0,02
Ni.	1,71	0,04
Total des métaux à l'état de régule.	71,41 %	1,48 %

On y a encore trouvé de la chaux et de la magnésie.

M. Reischauer pense que le cuivre contient ces métaux à l'état de combinaison avec l'oxygène; l'antimoine serait surtout dans ce cas. Toutefois, cette question ne le préoccupe pas autant que M. Fleitmann, lequel, après beaucoup de recherches, arrive à cette conclusion que les parasites sont, en partie du moins, contenus dans le cuivre à l'état de silicate. Il annonce, en effet, avoir reconnu que les métaux purs de même que leurs sulfures, peuvent à l'occasion, dissoudre à chaud, des silicates, sauf à les abandonner par le refroidissement. C'est ce qui explique l'insolubilité dans les acides de ce résidu contenant des métaux dont aucun ne résiste habituellement à l'action des acides azotique ou chlorhydrique.

Présence du nickel dans le plomb; par M. Baker(1). — Du minium employé dans les cristalleries ayant donné, constamment, un verre bleuâtre, M. Baker y rechercha le cuivre ou le cobalt, mais y trouva du nickel. Le plomb de provenance anglaise, est généralement dans ce cas. Sur cinq échantillons

---

du cuivre qu'ils ont décrit dans ce journal, t. XLIV, p 99. On remarquera que le résidu examiné par eux, contient également un grand excès de cuivre à l'état de combinaison oxygénée.

J. N.

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 87.

d'origine variée, la proportion du nickel allait de 0,0023 à 0,0057 pour 100.

L'auteur a reconnu que le métal parasite se concentre par le patinsonage, et qu'il se réunit dans l'eau mère argentifère; toutefois, le plomb cristallisé n'en est pas complétement exempt.

A la suite d'une opération ayant donné lieu à 9 parties de plomb cristallisé pour 1 d'eau mère (plomb argentifère), en opérant sur 5 tonnes de plomb brut, on a reconnu que la proportion de nickel contenu dans cette dernière s'est élevée environ au double.

Sur la combustion lente des lignites; par M. VARRENTRAPP (1). — Alors que les marchands de combustibles prétendent que les lignites peuvent être entassés à l'air sans perdre de leur valeur calorifique, des personnes ayant d'autres intérêts soutiennent le contraire. Suivant elles, le carbone diminue, tandis que les cendres et l'eau hygrométrique augmentent. Des essais précis faits à diverses températures, permettent à M. Varrentrapp de se ranger de l'avis de ces dernières. Sa manière d'opérer consiste à faire arriver sur du lignite porté à la température voulue, un courant d'air exempt d'acide carbonique. L'air sortant de l'appareil contient de cet acide en proportion sensible; l'auteur l'a dosé au moyen de la baryte.

Il se produit de l'acide carbonique déjà à la température ordinaire, et de plus en plus à mesure que la chaleur augmente. D'après les expériences de l'auteur, il suffirait de 150°, et d'un courant d'air pour consumer, en moins de trois mois, tout le carbone contenu dans le lignite, à supposer que ce combustible fossile en renferme 64 pour 100.

Le lignite doit donc être, autant que possible, conservé dans

---

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 157.

(2) Ce fait connu dans la science sous le nom de « *érémacausie* » était à prévoir surtout en présence des curieuses observations faites il y a quelques années, par M. Karsten (*ce journ.*, t. XXXVII, p. 464).

J. N.

un air stagnant, si on n'aime pas mieux le consommer le plus promptement possible.

Sur l'acide phosphorique des terres arables; par M. Knop (1). — Les eaux de lessivage de la terre arable contiennent-elles ou non de l'acide phosphorique? Cette question déjà résolue négativement par M. Liebig (ce journal, t. XXXV, p. 66), ne parait pas définitivement tranchée à M. Knop qui la soumet à une nouvelle étude expérimentale. Il opère sur des proportions de terre arable qui atteignent jusqu'à 10 kilog., les lessive soit avec de l'eau pure soit avec de l'eau contenant de 0,5 à 5 grammes de substances salines (azotates de potasse, de chaux, sulfate de magnésie) par litre, et il évapore ensuite le liquide, traite le résidu par l'acide azotique puis par un peu d'azotate d'urane, fait évaporer, chauffe au rouge afin de faire déflagrer la matière organique, l'azotate d'urane étant un excellent comburant pour ces matières.

Reprenant par de l'acide chlorhydrique le produit obtenu, sursaturant d'ammoniaque puis ajoutant de l'acide acétique, on obtient au bout de douze heures un dépôt floconneux de phosphate d'urane, s'il y a de l'acide phosphorique en présence. Mais tel n'était pas le cas de la terre examinée; elle était complétement exempte d'acide phosphorique, ce que l'auteur explique par la présence constante, dans l'eau de lessivage, d'une proportion sensible de fer, substance qui, comme on sait, est incompatible avec l'acide phosphorique dans les dissolutions neutres.

A cette occasion, l'auteur a reconnu que l'eau de lessivage de la terre arable est plus ou moins colorée suivant qu'elle a été, plus ou moins longtemps, exposée à l'air et à l'eau. De la terre tamisée, conservée pendant 2 ans à couvert mais non à l'abri de l'air, s'enrichit d'azotates et communique, en même temps, à l'eau de lessivage une teinte bien plus foncée qu'elle ne le faisait, au moment où elle a été prise dans le champ. La matière colorante est organique, les sels terreux forment avec elle un précipité insoluble, c'est probablement de l'acide fumique.

---

(1) *Chem. Centralbl.* 1864, p. 168.

Identité de l'hydrure d'éthyle avec le méthyle; par M. SCHORLEMMER (1). — **Synthèse des hydrocarbures de la série benzoïque**; par MM. TOLLENS et FITTIG (2). — **Sur le xylène**; par M. BEILSTEIN (3). — **Sur les combinaisons homologues et isomères**; par M. FITTIG (4). — **Sur le méthyle-benzyle**; par le même (5). **Préparation de l'acide téréphtalique**; par M. ROSLER (6). En traitant par du sodium, équivalents égaux d'iodure de méthyle et de benzine mono-chlorée, MM. Tollens et Fittig obtinrent un hydrocarbure bouillant à 111° contenant les radicaux du méthyle et de la benzine, qu'ils appelèrent, par conséquent, métyle-phényle $C^{14}H^{8} = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{2}\ H^{3} \end{array} \right.$; c'est, comme on voit, de la benzine (ou hydrure de phényle $\underbrace{C^{12}H^{5}}_{\text{Phényl.}} + H$) dans laquelle H a été remplacé par le méthylène $C^{2}H^{3}$.

Or cet hydrocarbure complexe paraît identique au toluène dont il partage la composition centésimale; de plus il donne lieu aux mêmes combinaisons et aux mêmes métamorphoses.

Les auteurs ont obtenu de la même manière l'éthyle-phényle $C^{16}H^{10} = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}\ H^{5} \\ C^{4}\ \ H^{5} \end{array} \right.$ point d'ébullition 133°; l'amyle-phényle $C^{22}H^{16} \left\{ \begin{array}{l} C^{12}\ H^{5} \\ C^{10}\ H^{11} \end{array} \right.$ point d'ébullition 193°.

Du moment que le méthyle-phényle est identique au toluène, l'éthyle-phényle devrait l'être au *xylène*, cet hydrocarbure que M. Cahours a découvert dans l'esprit de bois brut, que M. Vœlckel a rencontré dans cette partie du goudron de hêtre qui se volatilise entre 130 et 150° et qu'on a retrouvée dans le goudron de houille ainsi que dans l'huile minérale de Burmah.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 303. — t. CXXXII, p. 234.
(2) *id.*, t. CXXXIII, p. 32.
(3) *ib.*, p. 47.
(4) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 104.
(5) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 47.
(6) *ib.*, p. 41.

MM. Tollens et Fittig doutent de cette identité des deux hydrocarbures et avec raison, ainsi que vient-de le reconnaître M. Beilstein. Frappé des contradictions qui règnent au sujet des propriétés du xylène, ce chimiste a soumis à une vérification attentive toutes les assertions qui s'y rapportent, et reconnu d'abord que l'éthylephényle n'est qu'isomère avec le xylène mais non identique.

Et que le soi-disant nouvel hydrocarbure de M. Béchamp (*C. R.* LIX p. 47) n'est que du xylène.

Cependant le xylène paraît identique avec le *méthylebenzyle* $\left\{\begin{matrix} C^{14}\ H^{7} \\ C^{2}\ H^{3} \end{matrix}\right.$. Ce dernier vient d'être obtenu par MM. Fittig et Glinzer en traitant par du sodium, un mélange formé de toluène brômé et d'iodhydrate de méthylène. Ces deux hydrocarbures xylène et méthyle-benzile, se ressemblent par les propriétés physiques et par les propriétés chimiques, et jusqu'ici, les auteurs n'ont pu trouver de différence entre eux.

Oxydé par l'acide chromique le toluène donne de l'acide benzoïque. D'après cela le xylène devrait donner de l'acide toluylique; c'est au contraire l'acide téréphtalique qui prend naissance d'après l'équation

$$\overbrace{C^{16}H^{10}}^{\text{Xylène.}} + O^{12} = \overbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}^{\text{Ac. terepht.}} + 4\ HO.$$

Suivant M. Rosler le mélange qui convient le mieux à cette transformation consiste en

Xylène.	100 gr.
Bichromate de potasse.	400
Acide sulfurique	500
Eau.	1000

il faut faire bouillir jusqu'à réduction complète de l'acide chromique, ce qui prend plusieurs jours. On ajoute de l'eau et on fait bouillir afin de chasser le xylène excédant; quant au résidu, on le sépare par filtration, on fait dissoudre dans de la soude, on étend de beaucoup d'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique. Au bout de deux ou trois opérations semblables, l'acide térephtalique est pur. Sa formule est alors :

$$C^{16}H^{6}O^{8}$$

il est identique à celui préparé par oxydation de l'essence de cumin romain; ainsi qu'avec celui qui a été préparé avec le xylène du goudron de houille. Le xylène employé dût-il même contenir du toluène, convient parfaitement à la préparation de cet acide, car chauffé avec de l'eau, l'acide térephtalique résiste, tandis que l'acide benzoïque dérivé du toluène, se volatilise avec la vapeur d'eau.

Ce coup d'œil sur les derniers travaux relatifs aux hydrocarbures et leurs isomères, nous le terminerons par les résultats obtenus par M. Schorlemmer qui a reconnu le fait intéressant de l'identité de l'hydrure d'éthyle $C^4 H^5 + H$ avec le méthyle $C^2 H^3$. L'un et l'autre absorbent le gaz chlore de la même manière en donnant, tous les deux, du chlorure d'éthyle ou éther chlorhydrique.

L'hydrure d'éthyle a été préparé en décomposant par de l'acide sulfurique concentré le mercure-éthyle de MM. Frankland et Duppa. Le gaz a été lavé avec de l'acide sulfurique fumant puis avec de l'eau afin de le débarrasser du mercure-éthyle qu'il a pu entraîner.

J. Nicklès.

FIN DU TOME PREMIER.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine.

